

UNIVERSITY
OF EAST
SARAJEVO



FACULTY OF
TECHNOLOGY
ZVORNIK

PROCEEDINGS
KNJIGA RADOVA

2ND INTERNATIONAL CONGRESS
ENGINEERING, ECOLOGY AND MATERIALS
IN THE PROCESSING
INDUSTRY

II MEĐUNARODNI KONGRES
INŽENJERSTVO, EKOLOGIJA I MATERIJALI
U PROCESNOJ INDUSTRIJI

JAHORINA, 09.03.- 11.03.2011.
BOSNIA AND HERZEGOVINA

FACULTY OF TECHNOLOGY ZVORNIK
TEHNOLOŠKI FAKULTET ZVORNIK

2ND INTERNATIONAL CONGRESS
ENGINEERING, ECOLOGY AND MATERIALS IN THE PROCESSING INDUSTRY

**UNIVERSITY OF EAST SARAJEVO
FACULTY OF TECHNOLOGY ZVORNIK**



**UNIVERZITET U ISTOČNOM SARAJEVU
TEHNOLOŠKI FAKULTET ZVORNIK**

PROCEEDINGS

KNJIGA RADOVA

2nd INTERNATIONAL CONGRESS

“ENGINEERING, ECOLOGY AND MATERIALS IN THE PROCESSING INDUSTRY”

II MEĐUNARODNI KONGRES

„INŽENJERSTVO, EKOLOGIJA I MATERIJALI U PROCESNOJ INDUSTRIJI“

UNDER AUSPICES OF:

- *THE MINISTRY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF REPUBLIC OF SRPSKA*
- *THE ACADEMY OF SCIENCE AND ART OF REPUBLIC OF SRPSKA*

POD POKROVITELJSTVOM:

- *MINISTARSTVA NAUKE I TEHNOLOGIJE REPUBLIKE SRPSKE*
- *AKADEMIJE NAUKA I UMJETNOSTI REPUBLIKE SRPSKE*

JAHORINA, 09.03.– 11.03. 2011.

BOSNIA AND HERZEGOVINA

PUBLISHER/IZDAVAČ:

TEHNOLOŠKI FAKULTET ZVORNIK,
Karakaj bb, 75400 Zvornik
Republika Srpska, BiH
Telefon: +387 56 261-072
Fax: +387 56 260-190
E-mail: sekretar.tfzv@paleol.net
Web: www.tfzv.org

FOR PUBLISHER/ZA IZDAVAČA:

Prof. dr Milovan Jotanović, dean/dekan

ORGANIZING COMMITTEE/ORGANIZACIONI ODBOR:

Prof. dr Milovan Jotanović, president; Aleksandar Došić, secretary; Prof. dr Miomir Pavlović; Prof. dr Radoslav Grujić; Prof. dr Dragan Tošković; Prof. dr Dragica Lazić; Prof. dr Miladin Gligorić; Prof. dr Branko Đukić; Prof. dr Dušan Stanojević; Prof. dr Mitar Perušić; Prof. dr Branko Pejović; Prof. dr Vaso Novaković; Assistant prof. Pero Dugić; Assistant prof. Milorad Tomić; Assistant prof. Goran Tadić; Assistant prof. Vladan Mičić; Slavko Smiljanić dipl.eng.; Dragana Kešelj dipl.eng.; Dragan Vujadinović dipl.eng.

SCIENTIFIC AND PROGRAMME COMMITTEE/NAUČNI I PROGRAMSKI ODBOR:

Prof. dr Todor Vasiljević, **Australia**; Dr Jozefita Marku, **Albania**; Prof. dr Marc Van Acker, **Belgium**; Prof. dr Milovan Jotanović, **Bosnia and Herzegovina**; Prof. dr Miomir Pavlović, **Bosnia and Herzegovina**; Prof. dr Miladin Gligorić, **Bosnia and Herzegovina**; Prof. dr Jovan Đuković, **Bosnia and Herzegovina**; Prof. dr Radoslav Grujić, **Bosnia and Herzegovina**; Akademik Dragoljub Mirjanić, **Bosnia and Herzegovina**; Prof. dr Stevan Trbojević, **Bosnia and Herzegovina**; Prof. dr Jovo Mandić, **Bosnia and Herzegovina**; Mr Vinko Bogdan, **Bosnia and Herzegovina**; Prof. dr Ivan Krastev, **Bulgaria**; Prof. dr Kemal Delijić, **Montenegro**; Dr ing. Srećko Stopić, **Germany**; Prof. dr Ivan Esih, **Croatia**; Prof. dr Svetomir Hadži Jordanov, **Macedonia**; Prof. dr Andrzej Kowal, **Poland**; Dr Ingrid Milošev, **Slovenia**; Prof. dr Milan Antonijević, **Serbia**; Dr Nadežda Talijan, **Serbia**; Prof. dr Božidar Stavrić, **Serbia**; Prof. dr Branko Bugarski, **Serbia**; Prof. dr Božo Dalmacija, **Serbia**.

EDITORIAL BOARD/UREDNICI:

Prof. dr Miomir Pavlović
Aleksandar Došić, dipl. inž.
Dragana Kešelj, dipl. inž.

AREA/OBLAST:

*ENGINEERING, ECOLOGY AND MATERIALS IN THE PROCESSING INDUSTRY INŽENJERSTVO, MATERIJALI I
EKOLOGIJA U PROCESNOJ INDUSTRIJI*

PUBLISHED/GODINA IZDANJA: 2011.

COMPUTER PROCESSING/KOMPJUTERSKA OBRADA:

Dragan Vujadinović, Aleksandar Došić

PRINT/ŠTAMPA: Eurografika Zvornik

CIRCULATION/TIRAŽ: 300 copies/primjeraka

ISBN 978-99955-81-01-5

The authors have full responsibility for the originality and content of their own papers
Autori snose punu odgovornost za originalnost i sadržaj
sopstvenih radova

**2nd INTERNATIONAL CONGRESS
UNDER THE AUSPICES**

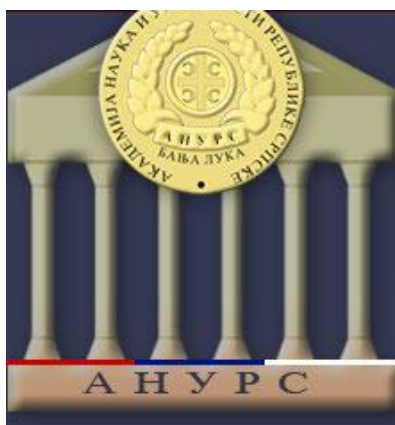
POKROVITELJI II MEĐUNARODNOG KONGRESA

THE MINISTRY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF REPUBLIC OF SRPSKA



MINISTARSTVO NAUKE I TEHNOLOGIJE REPUBLIKE SRPSKE

THE ACADEMY OF SCIENCE AND ART OF REPUBLIC OF SRPSKA



АКАДЕМИЈЕ НАУКА И УМЈЕТНОСТИ РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ

MAIN SPONSOR

GLAVNI SPONZOR



**ENVIROMENT PROTECTION FUND OF THE REPUBLIC OF SRPSKA
FOND ZA ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE
REPUBLIKE SRPSKE**

HOSTS OF THE CONGRESS

DOMAĆIN SKUPA



**INSTITUTE FOR APPLIED ECOLOGY AND
WATER ENGINEERING
DOO "IPIN" BIJE LJINA
INSTITUT ZA PRIMJENJENU EKOLOGIJU I VODINŽENJERING**

SPONSORS

SPONZORI

- FOND ZA ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE RS
- „IPIN“ BIJELJINA
- RAFINERIJA NAFTE BROD
- RAFINERIJA ULJA MODRIČA
- HI „DESTILACIJA“ TESLIĆ

CONTENTS / SADRŽAJ

PLENARY LECTURES – PLENARNI PREDAVAČI

PL-01	Andrzej Kowal NANOTECHNOLOGY FOR MODERN FUEL CELLS.....	24
PL-03	Michael Murkovic FORMATION OF CARCINOGENIC SUBSTANCES DURING HEATING OF FOODS	26
PL-04	Ivan Krastev, Ts. Dobrovolska SELF-ORGANIZED STRUCTURE FORMATION AND PHASE IDENTIFICATION IN ELECTRODEPOSITED SILVER- CADMIUM, SILVER-INDIUM AND COBALT- INDIUM ALLOYS.....	34
PL-05	Midhat Suljkanović, Milovan Jotanović SYNTHESIS AND ANALYSIS OF FRACTIONAL CRYSTALLIZATION PROCESSES FROM MULTICOMPONENT ELECTROLYTIC SYSTEMS	39
PL-06	Svetomir Hadži Jordanov, CELEBRATING IYC 2011: ROOTS OF MISFORTUNE...	54
PL-07	Zoltan Zavargo, Aleksandar Jokić ZERO EMISSIONS CONCEPT.....	61
PL-08	Božidar Stavrić, Milovan Jotanović, DEVELOPMENT TENDENCIES OF CHEMICAL INDUSTRY IN THE WORLD WITH SPECIAL ATTENTION ON THE DEVELOPMENT STRATEGY IN REPUBLIC OF SRPSKA.....	70
PL-09	Božo Dalmacija WHAT DETERMINES THE WATER QUALITY.....	100
PL-10	Nadežda Talijan HIGH-ENERGY NANOCRYSTALLINE Nd-Fe-B MAGNETIC MATERIALS – SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, APPLICATION.....	115

ENGINEERING AND TECHNOLOGY - INŽENJERSTVO I TEHNOLOGIJA

I-01	Snežana Dević, Mira Cocić, Mihovil Logar MINERALOGICAL CHEMICAL COMPOSITION OF SLAG FORMED IN TECHNOLOGICAL PROCESSES OF IRON AND STEEL PRODUCTION.....	126
I-02	Kiril Lisichkov , Stefan Kuvendziev SUPERCRITICAL FLUID CO ₂ EXTRACTION ON LICHEN <i>U. barbata L.</i>	134
I-03	Elibjonda Gjergjndreaj, Luljeta Xhagolli (Pinguli), Gentian Hyka WELL WATER TREATMENT FOR FOOD INDUSTRY APPLICATIONS IN INDUSTRIAL AREA OF ALBANIA.....	140
I-04	D. Tošković , M. B. Rajković , Z. Tomić , A. Đorđević, M.Tomić, D. Stanojević XRD ANALYSIS OF MECHANIC FRACTION OF CLAY IN SOIL.....	147
I-05	D. Tošković , M. B. Rajković , D. Stanojević , G. Tadić , M.Tomić PROCESS OF LIQUID-LIQUID SOLVENT EXTRACTION OF GALLIUM.....	152
I-06	Božidarka Arsenović, Boško Ivanović, Branislav Blagojević NATIONAL CULTURE AND MANAGEMENT OF COMPANIES IN INTERNATIONAL MARKET.....	155
I-08	Tica N., Okanović Dj., Zekić V., Palić D., Ilić N. THE ECONOMIC EFFECT OF THE USE OF LINSEED ENRICHED DIET IN PIG PRODUCTION.....	162
I-09	Ivana Savic, Valentina Marinkovic, Ivan Savic, Predrag Sibinovic, Dragan Milenovic, Aleksandar Dosic THE INVESTIGATION OF PRIMARY PACKAGING EFFECT ON THE PHOTOSTABILITY OF KARVILEX USING AN EXPERIMENTAL DESIGN.....	169
I-10	Lj. Mijić, J.Petrović,L.Filipović-Petrović, V. Vujić THE SYNTHESIS PROCEDURE OF SODIUM- AMMONIUM-PHOSPHATE ANALYTICAL REAGENT IN LABORATORY CONDITIONS.....	176

I-11	Radivojević Stevan, Grbić Jasna, Jevtić-Mučibabić Rada, Filipović Flada IMPORTANCE OF SUGAR BEET TOLERANCE TOWARD DISEASES FROM THE VIEWPOINT OF ENVIRONMENTAL POLUTION.....	183
I-12	Mirjana Jovičić, Radmila Radičević, Oskar Bera, Jelena Pavličević CURE KINETICS OF ALKYD BASED ON RICINOLEIC ACID STUDIED BY KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE METHOD.....	190
I-13	Milisav Lalović, Žarko Radović, Nebojša Tadić EFFECT OF COMBUSTION AIR PREHEATING AND OXYGEN ENRICHMENT ON ENERGY EFFICIENCY OF METALLURGICAL FURNACES	196
I-14	Milena Miljković, Milovan Purenović, Milica Petrović INFLUENCE OF APPLYING THE DIFFERENT ACIDS FOR ADJUSTING THE DYE BATH pH IN THE PROCESS OF DYEING THE POLYESTER KNITWEAR WITH DISPERSE YELLOW 3.....	207
I-15	Rada Jevtić-Mučibabić, Jasna Grbić, Jovana Matić, Stevan Radivojević INTEGRATED PRODUCTION OF SUGAR AND BIOETHANOL FROM SUGARBEET.....	215
I-16	Jasna Grbić, Stevan Radivojević, Rada Jevtić- Mučibabić, Dragica Kabić, Vlada Filipović EVALUATION OF THE SUGARBEET PROCESSING QUALITY	223
I-17	Kiro Mojsov APPLICATION OF ENZYMES IN THE TEXTILE INDUSTRY : A REVIEW.....	230
I-18	Marica Dugić, Pero Dugić, Radmila Macura OXIDATION STABILITY OF SYNTHETIC ESTERS BASED HYDRAULIC FLUIDS.....	240
I-19	Miroslav Sokić, Vladislav Matković, Branislav Marković, Nada Štrbac, Dragana Živković LEACHING OF SPHALERITE BY SULPHURIC ACID AND SODIUM NITRATE SOLUTION.....	251
I-20	Vladislav Matković, Miroslav Sokić, Branislav Marković RECYCLING OF NICKEL BASED HAZARDOUS WASTE.....	257

I-21	A. Hrussanova, I. Krastev ELECTRODEPOSITION OF COPPER-ANTIMONY ALLOY FROM ACID TARTRATE ELECTROLYTE.....	262
I-22	Vujadin Aleksić COMPRESS AS A FUNCTION OF INTEGRITY ASSESSMENT F PRESSURE EQUIPMENT.....	272
I-23	Kozeta Vaso, Jozefita Marku , Aziz Behrami ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF COMPOUNDS SYNTHESIZED FROM HYDROXY-4-2H-[1]- BENZOPYRAN-2-ONE AGAINST BACILLUS CEREUS. THE COMPARISON WITH STREPT OMYCINE AND CEPHALEXINE.....	280
I-24	Borko M. Matijević, István J. Zsigrai STUDY OF THE FORMATION OF COBALT(II) CHLORIDE COMPLEXES IN SYSTEMS AMMONIUM NITRATE – DIMETHYL SULFOXIDE	290
I-25	Gordana Zdjelar, Ivana Vasiljević, Biljana Bajić, Vesela Radović CONTENT OF GENETICALLY MODIFIED ORGANISMS (GMO)IN FOOD AND FEED CONTAINING CORN AND SOY.....	295
I-26	J. Tomovska, N. Tomovska, N. Gjorgievski ACE INHIBITORY PEPTIDES IN FERMENTED MILK – JOGHURT.....	301
I-27	Aleksandra Mišan, Marijana Sakač, Julianna Gyura, Zita Šereš, Đorđe Medić, Vanja Tadić, Biljana Pajin SUGAR BEET DIETARY FIBER WITH ANTIOXIDANT PROPERTIES AS A POTENTIAL FOOD INGREDIENT...	310
I-28	Biljana Cvetković, Jasna Mastilović, Jasmina Gubić, Aleksandra Novaković, Zvonko Nježić, Jasmina Živković THE DYNAMICS OF BIOFERMENTATION PROCESS OF SAUERKRAUT, CULTIVAR FUTOŠKI AND HYBRID BRAVO-COMPARATIVE STUDY	314
I-29	Anita Petrović-Gegić PCBs KONTAMINATING TRANSFORMER OIL, SAFE HANDLING AND DISPOSAL.....	322
I-30	Branko Savić, Božo Ilić, Anita Petrović COLORS IN GRAPHIC INDUSTRY AND THEIR IMPACT ON THE ENVIRONMENT.....	335

I-31	Valentina Pavlova DERIVATIZATION AND DETERMINATION OF SOME ESSENTIAL AMINO ACIDS IN PEPTIDE.....	342
I-32	Svetlana Pelemiš, Dragoljub Lj. Mirjanić, Siniša M. Vučenović, Blanka Škipina, Dragana Rodić, Jovan P. Šetrajčić ABSORPTION PROPERTIES OF UTRATHINS MOLECULAR NANO-FILMS.....	349
I-33	Tanja Radusin, Branka Pilić, Jovana Matić, Aleksandra Novaković, Oskar Bera THE LIFE CYCLE ASSESEMENT (LCA) OF POLYPROPYLENE AS FOOD PACKAGING MATERIAL.....	358
I-34	Pavlovska Gorica, Darkovska-Serafimovska Marija, Nestorovska-Gjosevska Biljana COMPARATIVE EXAMINATION OF THE SPEED OF RELEASE OF PYRIDOXIN HCL OF VITAMIN B ₆ TABLETS á 20 mg.....	366
I-35	Pavlovska Gorica, Tanevska Stojne INFLUENCE OF PACKAGING ON THE QUALITY AND STABILITY OF CHEWING TABLETS WITH VITAMIN C.....	374
I-37	Irena Došenović, Eva Lončar, Senka Grujić, Mirjana Došenović CONFIRMATION OF METHOD FOR THE DETERMINATION OF BIOTIN IN MOLASSES BY COMMERCIAL YEAST <i>SACCHAROMYCES</i> <i>CEREVISIAE</i>	382
I-39	V.Genadiev, I. Yanev INVESTIGATION THE PROPERTIES AND THE POSSIBILITY OF USING A NEW TYPE OF FLY ASH AS FILLER IN POLYMER MATARIALS.....	388
I-40	Dijana Capeska Bogatinoska, Vineta Srebrenkoska, Mile Gjorgjioski, Mirjana Trompeska CALCULATION OF CARBON FOOTPRINTING – MAKING THE INVISIBLE VISIBLE.....	395
I-41	Dragica Chamovska, Daniela Lazova, Toma Grchev, Maja Cvetkovska PET PACKAGING CHARACTERIZATION BY MEANS OF DIELECTRIC THERMAL ANALYSIS AND IMPEDANCE SPECTROSCOPY.....	404

I-42	Zvonko Gulišija, Miroslav Sokić, Vladislav Matković, Branislav Marković, Ilija Ilić TIN SECONDARY RAW MATERIALS AND PROCEDURES FOR THEIR PROCESSING.....	417
I-43	Vesela Radović, Mira Pucarević, Ivana Vasiljević, HOW TO PROTECT THE ELECTRICAL INFRASTRUCTURE AS A PART OF CRITICAL INFRASTRUCTURE IN THE REPUBLIC OF SERBIA.....	424
I-44	Elizabeta Mitreva MANAGEMENT CAPABILITY - A CONDITION FOR BUILDING A SOLID QUALITY SYSTEM.....	437
I-45	Ana Kostov, Dragana Živković PRODUCTION OF A COPPER-BASED SHAPE MEMORY ALLOY WITH SMALL CROSS SECTION.....	446
I-46	Dejan Smolovic, Mira Vukcevic, Dragoljub Blečić THE INFLUENCE OF DENSITY AND TEMPERATURE OF DILUTED SUSPENSION ON RED MUD SETTLEMENT AND QUALITY OF ALUMINATE SOLUTION.....	451
I-47	Okanović Dj., Filipović S., Džinić N., Tomović V., Jokanović M., Ikonić P., Tasić T EFFECT OF USE EXTRUDED CORN INTO THE BROILER FEED ON THE PRODUCTION RESULTS AND MEAT QUALITY.....	457
I-48	Jozefita Marku , Kozeta Vaso PEROXIDE TREATMENT IN EFFLORESCENCE PREVENTING.....	462
I-50	Blagica Cekova IONIC EXCHANGE OF ZEOLITE TYPE 4A WITH WATER SOLUTIONS OF HEAVY METALS.....	469
I-51	Božo Ilić, Branko Savić CATHODIC PROTECTION OF PIPELINES IN THE ZONE OF ACTION OF STRAY CURRENTS.....	473
I-52	Božo Ilić, Branko Savić ADJUSTMENT WORKING OF CATHODIC PROTECTION OF PIPELINES IN THE ZONE OF ACTION OF STRAY CURRENTS WORKING ELECTRICAL INSTALLATION.....	482

I-53	Radoje Vujadinovic, Ljubiša Boskovic USE OF RENEWABLE ENERGY SOURCES IN THE SECTOR OF THE TELECOMMUNICATIONS	489
I-54	Ivan Krstić, Božidar Krstić DETERMINATION OF THE OPTIMAL STRATEGY FOR MAINTENANCE TECHNICAL SYSTEMS.....	498
I-55	Branko Despotović PARAMETERS OF DEGRADATION CHARACTERISTICS OF LUBRICATING OILS OBTAINED USING FT-IR PECTROPHOTOMETRY	504
I-56	Mustafa Memić, Ranka Lučić INDIRECT AAS DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN STEEL, BY MEASURING CONCENTRATIONS OF BISMUTH AND MOLYBDENUM IN THE BISMUTH PHOSPHOMOLYBDATE COMPLEX.....	512
I-57	Dragica Lazić, Dragana Kešelj, Ljubica Vasiljević, Jelena Penavin-Škundrić, Živan Živković THE EFFECT OF TEMPERATURE ON LEACHING OF QUARTZ.....	520
I-58	Vladislav Jašo, Ivan Ristić, Suzana Cakić, Jaroslava Budinski-Simendić, Radmila Radicević, Olivera Ilić EFFECT OF ALKYD-MELAMINE-EPOXY RESIN BLEND COMPOSITION ON CURING KINETICS AND PROPERTIES OF CURED FILM	527
I-59	S. Ristić, Z. S. Petrović, S. M. Cakić, O. Z. Ilić, Lj. M. Tanasić, Milena Marinović-Cincović, J. K. Budinski-Simendić PREPARATION OF STAR-SHAPED POLYESTERS BASED OD RENEWABLE RESOURCES.....	534
I-60	Sasa Dunovic, Sinisa Cukut, Nebojsa Knezevic COMBUSTION IN CEMENT ROTARY KILN AS POSSIBILITY FOR HYDROCARBON SLUDGE TREATMENT.....	540
I-61	Ž. Blečić, A. Vukosavljević, D. Blečić, I. Nikolić, D. Bajić ANALYSIS OF QUALITY OF VELDED JOINT OF USt37-2 STEEL OBTAINED BY WELDING USING ELECTRODE PIVA 18/8/6B.....	548

I-62	Jadranka Blazevska Gilev, Josef Pola PULSED IR LASER ABLATION OF POLY(ETHYLENE-CO-ACRYLIC ACID) ZINC SALT.....	557
I-63	Jadranka Blazevska Gilev, Josef Pola LASER ABLATIVE MODIFICATION OF POLY(ETHYLENE-CO-ACRYLIC ACID) ZINC SALT-SODIUM METASILICATE.....	563
I-64	Đendi Đ. Vaštag, Nada U. Perišić-Janjić, Suzana Lj. Apostolov, Slobodan D. Petrović CHROMATOGRAPHY BEHAVIOR AND LIPOPHILICITY OF N-(4-PHENYLSUBSTITUTED)-2,3-DIPHENYLPROPANAMIDES.....	569
I-65	Jasmina Jovanović, Ružica Nikolić, Gordana Kocić, Tatjana Cvetković , Nenad Krstić INFLUENCE OF LEAD ON THE ACTIVITY OF SOME LIVER ENZYMES AND STANDARD BIOCHEMICAL PARAMETERS OF THE BLOOD TESTS.....	575
I-70	Anka Trajkovska Petkoska, Anita Trajkovska FLAKES MADE FROM POLYMER CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS – MANUFACTURING, MODIFICATION, CHARACTERISATION AND APPLICATIONS OF FLAKES.....	580
I-71	Vesna Dimova A QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF TAUTOMERISM FROMS OF 4,5-DISUBSTITUTED-1,2,4-TRIAZOLINE-3-THION.....	591
I-72	Vesna Dimova A STUDY OF BEHAVIOUR OF SOME 1,2,4-TRIAZOLINE-3-THIONES IN SULFURIC ACID SOLUTION USING CHARACTERISTIC VECTOR ANALYSIS.....	597
I-73	M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, M.V. Tomić THE EFFECT OF ELECTRODE MATERIAL IN THE ELECTROCHEMICAL DISINFECTION OF DRINKING WATER.....	603
I-75	Igor Lazarević, Milorad Banjanin, Zdravko Numić COLLABORATIVE TECHNOLOGIES IN MULTIMODAL INTERACTIONS OF THE ECOLOGICAL REGIONAL NETWORK WITH COMMUNITIES OF PRACTICE.....	607

I-77	Ilija Nasov, Anka Trajkovska Petkoska, Hristina Kostadinova, Anita Trajkovska NOVEL COATINGS AND SURFACE ENGINEERING ON POLYMERS AND OTHER MATERIALS IN PROCESSING INDUSTRY.....	616
I-78	Ozren Očić PETROLEUM INDUSTRY MODERNIZATION-TECHNOLOGICAL AND ECOLOGICAL ASPECTS.....	629
I-79	M. Perusic, B. Pejovic, D. Djordjic, D.Vujadinovic ENERGY EFFICIENCY AND ENERGY MANAGEMENT SYSTEMS REQUIREMENTS BY ISO/CD 50001.....	638
I-80	Grujić R., Sando D., Vujadinović D., Novaković B., Živanović M. STERILIZED SNAIL MEAT PRODUCTS PACKED IN GLASS JARS.....	643
I-81	Dusan Golubovic, Dusica Golubovic COOLING WATER IN THE NATURAL DRIFT COOLING TOWER.....	655
I-82	Sanja O. Podunavac-Kuzmanović, Sonja D. Velimirović THE LIPOPHILICITY EFFECT ON ANTIFUNGAL ACTIVITY OF SOME BENZOXAZOLE DERIVATIVES.....	664
I-83	D.D. Stanojević, M.B. Rajković, D.V.Tošković, J.T.Petrović VALORIZATION OF COPPER FROM THE WASTE CATALYST FROM METHANOL AND ACETIC ACID PRODUCTION.....	670
I-84	Lidija R. Jevrić, Bratislav Ž. Jovanović, Sonja D. Velimirović CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOR AND APPLICATION OF SELECTED TOPOLOGICAL INDICES OF s-TRIAZINE DERIVATIVES ON SILICA GEL IMPREGNATED WITH PARAFFIN OIL.....	675
I-85	Grujić R., Bošković G., Grujić I. TRACEABILITY IN THE FOOD CHAIN.....	686
I-86	Željko Grbavčić, Zorana Arsenijević, Boško Grbić, Nenad Radić, Radmila Garić-Grulović, Mihal Đuriš REMOVAL OF ETHYLENE OXIDE FROM WASTE GASES BY ABSORPTION.....	697

I-87	Ljubiša Andrić, Nadežda Čalić, Zagorka Aćimović-Pavlović, Miroslav Glušac MECHANOCHEMICAL ACTIVATION AND REACTIVITY OF MATERIALS.....	704
I-88	Marija Petrovska, Slavica Todorova METHOD OF DETERMINATION OF LEAD, CADMIUM, ARSEN AND ZINC IN SOIL AND AGRICULTURE VEGETABLE WITH INDUCTANCE COUPLED PLASMA – OPTICAL SPECTROSKOPY ICP.....	714
I-89	Aleksandra Novaković, Jasna Mastilović, Žarko Kevrešan, Elizabet Janić Hajnal, Tanja Radusin EVALUATION OF POTENTIALS AND POSSIBILITIES FOR PROTECTION OF GI OF SELECTED TRADITIONAL FOOD PRODUCTS FROM VOJVODINA.....	721
I-90	Branko Pejovic, Miladin Gligoric, Aleksandar Dosic, Milovan Jotanovic EFFECT OF HEAT CAPACITY ON CHANGE OF STATE OF SEMI-IDEAL GAS ON THE ADIABATIC EXAMPLE	732
I-91	Dejan V. Dimitrovski, Zoran Lj. Bozinovski, Kiril T. Lisichkov, Stefan V. Kuvendziev SEPARATION OF ARSENIC FROM CONTAMINATED WATER IN MACEDONIA THROUGH COAGULATION AND FLOCCULATION.....	741
I-92	Ilievska Tatjana OPPORTUNITIES FOR POWER OF MOUNTAIN HOUSES WITH WIND ENERGY.....	745
I-93	Srdan Vasković, Vlado Medaković, Nebojša Radić, Goran Ašonja INCREASING ENERGY EFFICIENCY WITH INVESTMENT IN WALLS OF INSULATION	752
I-94	Stanko Stankov DETERMINING DYNAMICS OF A HOT-WATER HEATER.....	763
I-95	Stanko Stankov CONTROL A PLANT FOR HOT DIP GALVANIZING.....	768
I-96	Stanko Stankov THE APPLICATION A PHOTOVOLTAIC PANELS AT WATER TANKS	779

I-97	Sandra Bukumira, Mira Vukčević, Dragoljub Blečić FACTORS INFLUENCING QUALITY AND CONSUMPTION OF ANODES IN ALUMINUM PRODUCTION.....	789
I-98	Elizabet Janić Hajnal, Jasna Mastilović, Žarko Kevrešan TECHNOLOGICAL EFFECTS OF SEGREGATION OF WHEAT AT COLLECTION POINTS ON THE BASIS OF PROTEIN CONTENT.....	803
I-100	Đukić B., Smiljanić S., Tomić M., Došić A. NEW METHODS OF WATER PREPARATION FOR INDUSTRY AND ENERGY SECTOR.....	813
I-101	M. Jotanović, M.V. Tomić, M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, B. Đukić THE INFLUENCE OF CURRENT DENSITY ON CHROMIUM PLATING.....	831
I-102	V. Novaković, M. Gligorić, R. Grujić, M. Vasić INFLUENCE OF USING COMPRESSED AIR FOR DRILLING, DEVELOPMENT AND CLEANING OF THE PIEZOMETERS AND THE WELLS, TO THE RESULTS OF TESTING PHYSICAL-CHEMICAL COMPOSITION OF GROUND WATER.....	838
I-103	J.Savković-Stevanović, L. Živković RISK ANALYSIS AND LIVING ENVIRONMENT.....	845
I-104	J.Savković-Stevanović, M.Ivanović-Knežević, M.Peruničić PROCESS DISCOVERING PROBLEMS IN MANAGEMENT.....	852
I-105	S.Žerajić, J.Savković-Stevanović OPTIMIZATION METHODS IN PROCESS INTEGRATION.....	858
I-106	S.T.Mošorinac, J.Savković-Stevanović MULTISTAGE SEPARATION TOWERS EFFICIENCY.....	865
I-107	Dragan Živančev, Aleksandra Torbica, Jasna Mastilović IMPACT OF INCREASED RAINFALL IN THE PRE- HARVEST AND HARVEST PERIOD ON THE CONTENT AND STRUCTURE OF WHEAT IMPURITIES.....	872

I-109	Vladan Mičić, Milovan Jotanović, Žika Lepojević, Vojislav Aleksić, Zoran Petrović INFLUENCE OF PARTICLE MEAN DIAMETER OF DRIED SAGE LEAVES ON THE EXTRACTION YIELD.....	880
I-110	Vojislav Aleksić, Zoran Petrović, Vladan Mičić INVESTIGATING THE POSSIBILITY OF REMOVING PHENOL FROM THE LIQUID EFFLUENT PRODUCED WITH DIRECT STEAMING TIMBER IN STEAM CHAMBER	887

ECOLOGY - EKOLOGIJA

E-01	Mirjana Stojanović , Jelena Milojković, Mirko Grubišić, Dragi Stevanović, Zorica Lopičić NATURAL PHOSPHATE AND MODIFIED ZEOLITE - NEW ENVIRONMENTAL FRIENDLY FERTILIZER.....	902
E-02	Aleksandar Nikolić RELIABILITY OF A LOGITM FOR THE TRAFFIC NOISE EVALUATION.....	909
E-03	Ljiljana Đorđević, Milena Popović ASSESSMENT OF ECO-CHEMICAL STATUS OF THE KORBEVAČKA RIVER RELATED TO PHYSICO-CHEMICAL AND CHEMICAL PARAMETERS.....	914
E-04	Stefan Kuvendziev, Kiril Lisichkov, Dejan Dimitrovski DESIGN OF CMAS (COMPLETELY MIXED ACTIVATED SLUDGE) BIOREACTOR FOR RURAL WASTEWATER TREATMENT.....	924
E-05	Luljeta Xhagolli (Pinguli), Elibjonda Gjergjndreaj, Gentian Hyka IMPLEMENTATION OF CLEANER PRODUCTION AND EFFICIENT RESOURCES FOR POLLUTION CONTROL AT ALBANIAN BREWERIES.....	930
E-06	Zeljka Sobot – Pesic, Dragana Neskovic – Markic, Vinko Lazic MEASUREMENT OF AIR QUALITY IN THE TOWN OF BANJA LUKA IN ACTION "CAR FREE DAY".....	938
E-07	Dragana Neskovic-Markic, Zeljka Sobot-Pesic, Brankica Gegic, Vinko Lazic, Svjetlana Panjkov TREATMENT OF INFECTIOUS MEDICAL WASTE IN GENERAL HOSPITAL "ST.LUKE THE APOSTOL" IN DOBOJ (RS/BiH).....	943

E-08	Zvonko Nježić, Đorđe Psodorov, Biljana Cvetković, Stanislava Delić, Žana Šaranović SEPARATION OF STARCH AND PROTEIN IN VIEW AND ENVIRONMENTAL PROTECTION.....	948
E-09	Bojana Tot, Svjetlana Jokanović, Bojan Batinić, Nemanja Stanisavljević THE USE OF ALTERNATIVE FUELS IN CEMENT INDUSTRY FROM THE ENVIRONMENTAL ASPECTS.....	957
E-10	Gordana Kokeza, Snežana Urošević RECYCLING AS THE SOURCE OF THE NATIONAL ECONOMY SUSTAINABILITY.....	964
E-11	Krstic Ivan, Stanisavljevic M., Lazarevic V., Takic Lj. REDESIGNING WASTEWATER TREATMENT OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF GALVANIZATION.....	976
E-12	Stanisavljevic Miodrag, Krstic I., Takic Lj., Lazarevic V. DESIGN SOLUTIONS FOR THE TREATMENT OF WASTEWATER FROM THE PRODUCTION OF CELULOSE AND PAPER.....	982
E-13	Takić Ljiljana, Stanisavljević M., Lazarević V., Krstić I. SWQI AS AN INDICATOR OF EKOLOGICAL PROBLEM ALONG THE RIVER SOUTH MORAVA.....	988
E-14	Veljko Đukić, Biljana Đukić USE OF RECYCLED BRICK AS CONCRETE AGGREGATE.....	996
E-15	Veljko Đukić APPLICATION OF MODERN TECHNOLOGIES FOR THERMAL TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE.....	1005
E-17	Trajce Mitev, Orce Spasovski CALCULATION OF NECESSARY LANDFILL AREA AND ANALYSIS OF DEPOSITION BY LAYERS FOR THE NEWLY SELECTED LOCATION FOR THE COMMUNAL SOLID WASTE LANDFILL.....	1012
E-18	Trajce Mitev, Orce Spasovski THE INFLUENCE OF THE GLOBAL CLIMATE CHANGES ON THE AMOUNT OF FLOWING WATER IN REPUBLIC OF MACEDONIA.....	1017

E-19	Biljana Pajin, Zita Šereš, Žana Šaranović, Dragana Šoronja Simović, Ivana Lončarević ULTRAFILTRATION OF WASTEWATER OF WHEAT STARCH INDUSTRY	1021
E-20	Vojislav Krstić, Božidar Krstić APPLICATION OF ALTERNATIVE TEHNOLOGIES FOR PROPULSION OF MOTOR VEHICLES AND AKTUEL STATE OF EUROPEAN MOTOR VEHICLE REGULATION AIR POLLUTION.....	1028
E-21	Radoljub Tomić CONTRIBUTION TO MANAGEMENT OF INDUSTRIAL WASTE TREATMENT ACCORDING TO ENVIRONMENT PROTECTION.....	1036
E-22	Kozeta Vaso, Valbona Hoxha, Enkela Noçka MONITORING OF USAGE OF OZONE-DEPLETING SUBSTANCES. A SUMMARY OF THE ACTUAL SITUATION IN ALBANIA.....	1043
E-23	Brankica Gegić, Draženko Bjelić, Dragana Nešković- Markić, Željka Šobot-Pešić MORPHOLOGICAL COMPOSITION AND CHARACTERISTICS OF MIXED MUNICIPAL WASTE AT LANDFILL RAMICI	1050
E-24	Zdravko Božičković, Ranko Božičković, Đorđe Mitrović ECOLOGY IN HOT DIP GALVANIZING PROCESS.....	1055
E-25	Tome Kuzmanovski ACCESS TO THE MANAGEMENT OF RENEWABLE ENERGY RESOURCES.....	1067
E-26	Vlado Medaković, Srđan Vasković, Davor Milić, Zoran Radović ENVIRONMENTAL ASPECTS IN THE USE POLYSTYRENE INSULATION OF WALLS	1074
E-27	Ivan Juranić PHOTOCHEMICAL ACTIVATION OF AIR POLLUTANTS, RELATED TO THE PRESERVATION OF CULTURAL HERITAGE.....	1084
E-28	Orce Spasovski, Trajce Mitev HEAVY METALS IN THE WATER OF HYDRO- ACCUMULATION MAVROVICA –EASTERN MACEDONIA.....	1090

E-29	Orce Spasovski, Trajce Mitev, Mile Iliev NEGATIVE INFLUENCES ON THE LIVING ENVIRONMENT FROM THE MINERAL RAW MATERIALS EXPLOITATION.....	1095
-------------	---	------

MATERIALS - MATERIJALI

M-02	Zorica Kovačević, Zoran Karastojković CHANGES IN MICROSTRUCTURE OF STEEL ČSN 15223.9 FROM BOILER DRUM AT POWER STATION MONITORED THE REPLICA METHOD.....	1103
M-03	Zorica Kovačević, Zoran Karastojković GRAPHITIC CORROSION IN WATER PIPES MADE FROM GRAY CAST IRON	1111
M-04	Aleksandar Todić, Dejan Čikara, Tomislav Todić, Branko Pejović, Ivica Čamagić RESEARCH OF EFFECT VANADIUM ON STRUCTURE AND TENSION STRENGTH ON SELF-CALCINATION STEEL.....	1117
M-05	Božidarka Arsenović, Miodrag Divčić, Budimka Trifunčević, Dragan Maksimović TESTING OF PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF FLUORINATED ELASTOMER MATERIALS.....	1125
M-06	Božidarka Arsenović, Mohamed Mokhtar TESTING OF MECHANICAL AND STRUCTURALLY- MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF SILVER COATINGS.....	1130
M-07	Oskar Bera, Branka Pilić, Jelena Pavličević, Mirjana Jovičić THERMAL CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE HYBRID MATERIALS PREPARED USING CHEMICALLY MODIFIED SILICA.....	1136
M-08	Žarko Radović, Aleksandra Jošanović, Milisav Lalović INFLUENCE OF WHITE BAUXITE AS A FLUX ON THE HYDROGEN AND OXYGEN CONTENT IN THE STEEL.....	1142
M-09	Nikola Bajić, Vencislav Grabulov, Slobodan Stojadinovic, Zoran Karastojković, Zoran Radosavljević ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF WELDED SEAM TUBES OF HIGH-STRENGTH MICRO ALLOYED STEEL.....	1153

M-10	Nikola Bajić, Miloš Simičić, Biljana Bobić, Blagoj Petrovski, Darko Veljić ANALYSIS OF INFLUENCE OF FILLER METAL COMPOSITION ON THE QUALITY OF WELDED JOINTS OF MICRO-ALLOYED STEEL.....	1164
M-11	M.Georgieva, M.Petrova, Ek. Dobрева, D. Stoychev OBTAINING OF CHEMICAL COMPOSITE COATINGS WITH COPPER MATRIX.....	1176
M-12	M. Georgieva, G. Avdeev, M. Petrova, Ek. Dobрева, D. Stoychev STRUCTURE AND TEXTURE ON CHEMICAL PLAITING COPPER LAYERS FROM TRILONIC ELECTROLYTES.....	1186
M-13	Slobodan Stojadinović, Nikola Bajić , Jasmina Pekez THE EFFECT ANALYSIS OF THE STRAIN AGING ON THE PROPERTIES OF THE LOW – CARBON STEEL SHEETS.....	1197
M-14	M.M.Bučko, J.B.Bajat, V.B.Mišković-Stanković, M.Tomić, M.Pavlović THE INFLUENCE OF STEEL SURFACE MODIFICATION BY Zn-Mn ALLOY ON THE PROTECTIVE PROPERTIES OF EPOXY COATING.....	1202
M-15	Dragica Jevtić, Gordana Broćeta INFLUENCE OF MINERAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF CONCRETE.....	1208
M-16	Milenko Stanković, Gordana Broćeta, Nataša Popović Miletić ELIMINATING THE EFFECTS OF VIBRATION USING SELF-COMPACTING CONCRETE.....	1218
M-17	Dragica Jevtić, Dimitrije Zakić, Aleksandar Savić PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF MORTAR AND CONCRETE MADE WITH THE ADDITION OF RECYCLED RUBBER.....	1224
M-18	Zoran Grdić, Gordana Topličić-Ćurčić, Nenad Ristić INFLUENCE OF TRANSPORT DURATION TIME ON CONSISTENCY AND COMPRESSIVE STENGTH OF CONCRETE IN HIGH SUMMER TEMPERATURES.....	1232

M-19	Dragana Živković, Branislav Marković, Dragan Manasijević, Duško Minić, Nadežda Talijan, Jasna Stajić Trošić, Miroslav Sokić, Nada Štrbac THERMODYNAMICS AND CHARACTERIZATION OF SELECTED Bi-Cu-Ni LEAD-FREE SOLDER ALLOYS FOR HIGH TEMPERATURE APPLICATION	1239
M-20	Vladan Ćosović, Nadežda Talijan, Dragana Živković, Ljubiša Balanović RELATION BETWEEN SYNTHESIS CONDITIONS, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF SILVER – TIN OXIDE ELECTRICAL CONTACT MATERIALS.....	1245
M-21	Jozefita Marku , Kozeta Vaso THE INFLUENCE OF AGGREGATE TO CEMENT RATIO ON CORROSION CAUSED BY ALKALI-SILICA REACTION (ASR) OF MORTARS AND CONCRETES PREPARED BY ERZENI RIVERBED AGGREGATES.....	1251
M-22	Biljana Angjusheva, Emilija Fidancevska, Ranko Adziski, Vojo Jovanovski CHARACTERIZATION OF SINTERED CERAMIC FROM FLY ASH.....	1257
M-23	Z. Janjušević, Z. Gulišija, A.Patarić, M. Mihailović, Z. Karastojković, Z. Kovačević A CONTRIBUTION TO THE INVESTIGATION OF ADDITIVE COMPONENTS TO MOULD MIXTURE INFLUENCE ON THE CASTINGS SURFACE	1265
M-24	Miroslav M. Pavlović, Vladan Ćosović, Vaso Bojanić, Nadežda Talijan, Miomir G. Pavlović ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITE MATERIALS BASED ON LIGNOCELLULOSE AND COPPER POWDERS.....	1270
M-25	M. Zrilić, A. Stanković, Lj. Milović, P. Živković MECHANICAL PROPERTIES OF GLUED JOINT OF SHRINK FOIL FOR PACKAGING LABELING.....	1276
M-26	M.V. Tomić, J.B. Bajat, M.G. Pavlović, S. I. Stevanović, Lj.J. Pavlović THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF Zn-Co ALLOY COATING ON STEEL.....	1284
AUTHORS INDEX- INDEKS AUTORA		1289

PL

PLENARY LECTURES
PLENARNI PREDAVAČI



NANOTECHNOLOGY FOR MODERN FUEL CELLS

Andrzej Kowal

*Institute of Non-ferrous Metals Department in Poznan,
Central Laboratory of Batteries and Cells (CLAIO), Poznan, Poland
e-mail: nckowal@cyf-kr.edu.pl*

One of the most significant issues in the development of highly efficient fuel cells involves the design and synthesis of nanomaterials and structure of catalyst support. Platinum is a base material for cathode and anode in polymer electrolyte membrane fuel cells due to its high electrocatalytic activity towards oxygen reduction and oxidation of fuels. Since pure platinum is readily poisoned by H_2 impurities, CO or intermediates produced during fuel electrooxidation, Pt based alloys or these alloys with oxides need to be designed and synthesized. Alloying of platinum with 2nd metal and then decorating the surface of alloy nanoparticles of SnO_2 is a promising strategy for solving the mentioned problem.

We studied Pt(111) electrode surface (as a model system), Pt and Pt-Rh nanoclusters without and with SnO_2 nanoclusters as electrocatalysts for anodic oxidation in Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC) [1-3]. Stable Pt, Pt-Rh and SnO_2 clusters were produced in the absence of any usual capping agents by heating the corresponding metal hydroxide colloids in ethylene glycol solution - polyol method [4-6]. The amount and particle size distribution was determined by means of STM and TEM techniques (see Fig. 1 and 2).

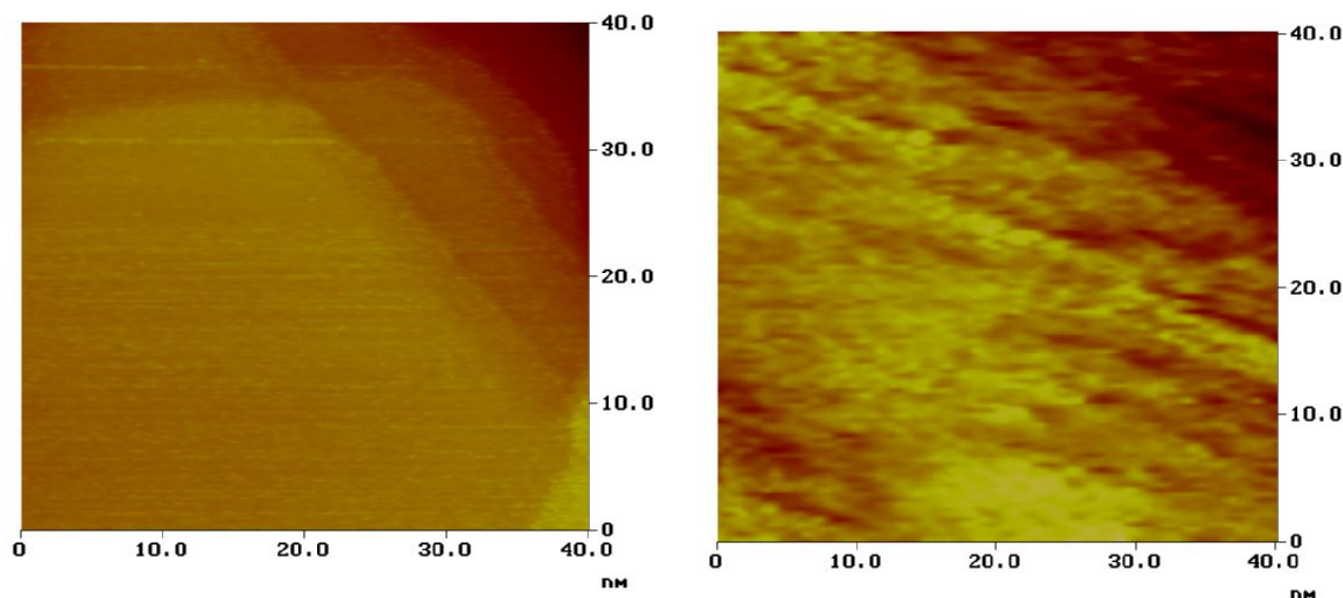


Fig. 1. STM image of the Pt(111) electrode surface (studied as a model system) before after covering by "2ML" of SnO_2 .

It can be concluded that SnO_2 grains are deposited mainly on edges.

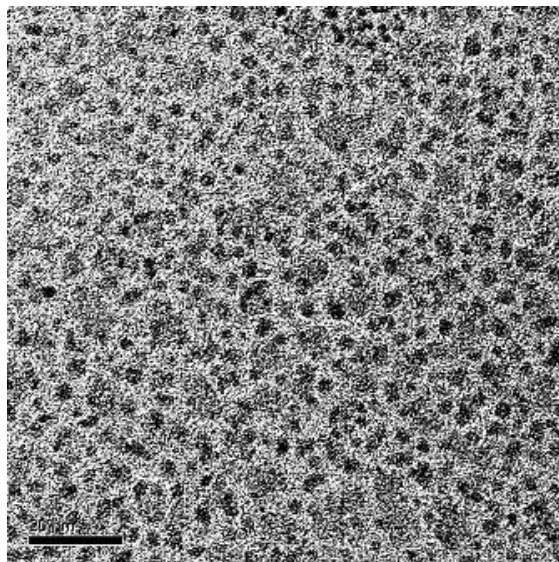


Fig.2. TEM image of Pt-Rh nanoparticles prepared from H_2PtCl_6 and $RhCl_3$ precursors with polyol method (the scale bar is 20 nm).

TEM micrographs show that the obtained materials were spherical nanoparticles. It was found that average diameters of the Pt and Pt-Rh nanoclusters were in the range from 1 to 3 nm. The sizes of SnO_2 clusters deposited with Pt-Rh nanoclusters (Pt-Rh/ SnO_2) were in the range 3-5 nm.

The size of Pt, Pt-Rh and SnO_2 nanoclusters determined by XRD method correlates well with TEM data. Rietveld analysis for Pt-Rh/ SnO_2 catalyst gave the average crystallite size 1.8 nm and 1,3 nm for Pt-Rh and SnO_2 respectively. The composition of Pt-Rh/ SnO_2 catalyst was 28% of Pt-Rh and 72% of SnO_2 .

Cyclic voltammetry was used to evaluate and compare the electrocatalytic activities to ethanol oxidation over prepared catalyst deposited on Vulcan 72 support. Ethanol oxidation surface specific activity currents, registered at a potential equal to 0.6 V vs. NHE in 0.5 M H_2SO_4 + 1 M ethanol solution, were equal: 168, 193, 340, 629 microamper/cm² for the Pt-Rh, Pt, Pt/ SnO_2 and Pt-Rh/ SnO_2 respectively.

SnO_2 and Rh have a synergetic effect on the process of electrochemical oxidation of ethanol. SnO_2 and Rh causes also splitting of the C-C bond as verified by detection of CO_2 in IRRAS spectra [1].

It can be concluded that addition SnO_2 and Rh on Pt surface significantly improves the process of electrochemical oxidation of ethanol and that Pt-Rh/ SnO_2 catalyst is promising material for further investigations.

References:

1. A.Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, J. Zhang, N. S. Marinkovic, P. Liu, A. Frenkel, R. R. Adzic, "Ternary Pt/Rh/ SnO_2 Electrocatalysts for Oxidizing Ethanol to CO_2 " *Nature Materials* 9 (2009) 325.
2. A. Kowal, S.Lj. Gojković, K.-S. Lee, P. Olszewski, Y.-E. Sung, "Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Activity for Ethanol Oxidation of Carbon Supported Pt, Pt-Rh, Pt- SnO_2 and Pt-Rh- SnO_2 Nanoclusters", *Electrochem. Comm.* 11 (2009) 724.
3. R. Adzic, A.Kowal, ,, Electrocatalyst for Alcohol Oxidation at Fuel Cell Anodes", Patent Application Publication, Pub. No. US 2009/0068505 A1 (Mar. 12, 2009).
4. Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1622.
5. Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, J. Ren, B. Zuo, Y. Tang, *Top. Catal.* 35 (2005) 35.
6. L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, S. Sun, at all., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8774.



FORMATION OF CARCINOGENIC SUBSTANCES DURING HEATING OF FOODS

Michael Murkovic

Graz University of Technology, Institute of Biochemistry
michael.murkovic@tugraz.at

Abstract

Heating of foods induces chemical reaction pathways that are not only leading to desired compounds (e.g. aroma and taste active) but also to degradation products that can pose a cancer risk. Especially the Maillard reaction is known for the formation of carcinogenic compounds in some instances. Recently, it was described that the uptake of oxidised lipids can also lead to cancer. However, the active principle is not yet identified and it has been suggested that the aldehydes, peroxides, or epoxides are the chemical structures that induce the changes of the DNA.

From the Maillard reaction a number of different potentially toxic substances are formed which comprises the heterocyclic amines, acrylamide, and the furan derivatives. During the last few years a biochemical mechanism was described which activates the furan derivatives (e.g. furfuryl alcohol, HMF) which are then able to form DNA-adducts. Heterocyclic amines are formed from a reaction of amino acids with carbohydrates and creatinine. In contrast to this reaction acrylamide is formed from asparagine in the presence of sugars. The formation of HMF is not so much dependent on high temperatures as the heterocyclic amines or acrylamide. It is also formed during storage of carbohydrate rich foods. Other furan derivatives like furfuryl alcohol need higher temperatures as well.

The concentration of these compounds covers a wide range from low ng/g in the case of heterocyclic amines to µg/g in the case of acrylamide and mg/g in the case of HMF and other furans. This means that even if the carcinogenic potential of the furans is low the high concentration and ubiquitous occurrence results in a chronic and high exposure which can also contribute significantly to the cancer risk of heated foods.

Key words: heterocyclic amines, acrylamide, furan derivatives, carcinogens, formation

Introduction

In some cases, heating of foods results in significant amounts of carcinogenic substances. Depending on the precursors and the chemical as well as physical environment chemical reactions will take place. High temperatures are needed to obtain a good sanitizing of the food and optimize the changes in texture and aroma. Some of the chemicals formed can be harmful to humans i.e. they can contribute to carcinogenesis.

When meat is heated the reactions of amino acids with creatinine – in presence or absence of carbohydrates – lead to the formation of heterocyclic aromatic amines. Of the 20 described different heterocyclic amines around 10 are known to be carcinogenic. Normally these substances are activated with phase I and phase II enzymes leading to highly reactive metabolites that can form adducts with the DNA. From epidemiology and animal tests it can be concluded that these heterocyclic amines contribute to the increased (e.g. colon) cancer risk.

This type of activation (involving cytochrome P450 enzymes as well as N-acetyl transferases and sulfotransferases) seems to be a common principle for different chemical structures. Acrylamide

is activated to glycidamide and furfuryl alcohol structures are sulfatated. In all of the cases highly reactive structures are the results of these enzymatic pathways.

The results of the recent scientific work show that it will be difficult to develop strategies to mitigate the formation of these substances as they are parallel of reactions in the pathways leading to the aromatic principle of the foods.

Heterocyclic aromatic amines

Formation of HAs in foods

Pearson et al. proposed two different pathways for free radical formation [1]. One involves bimolecular ring formation from the enaminol form of the glycoaldehyde alkylimine that is followed by oxidative formation of the free radical. The other pathway involves formation of N,N1-diaklylpyrazinium ions from glyoxal monoalkylimine followed by reduction to produce the free radicals. The respective intermediates (glycoaldehyde alkylimine and glyoxal monoalkylamine) are formed by reacting glycoaldehyde and glyoxal with amino compounds. The reactions help to explain the formation of imidazoquinoxaline meat mutagens and their predominance in fried fish and why these mutagens are present in larger quantities in fried ground beef than the imidazoquinoline-type meat mutagens. (Fig. 1)

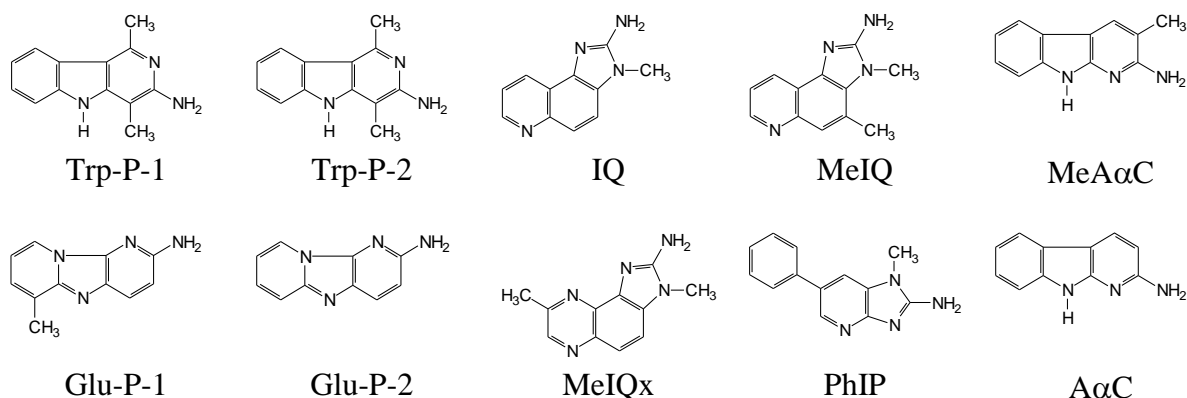


Fig. 1: Structures of HAs being carcinogenic to rodents.

For evaluation of the mechanism of formation model systems were developed which allowed identifying the precursors necessary for HA formation [2]. The first published model systems in which mutagenic compounds were identified was a pyrolysis reaction of amino acids and proteins. Other food constituents did not form mutagenic substances during pyrolysis [3]. The substances identified were the same as found in the charred parts of roasted or grilled meat and fish [4]. Nucleic acids, starch, or oil did not form mutagenic substances during pyrolysis. Heating of single amino acids also resulted in the formation of mutagenic substances that were identified as heterocyclic aromatic amines. In general, the products of pyrolysis are assigned as non-polar HAs. In contrast, harman and norharman are both formed at lower temperatures and Trp-P-1 was also shown to occur in cooked meat, which was prepared at lower temperatures [5]. The polar HAs (IQ, MeIQ, MeIQx, PhIP) are formed at normal cooking temperatures. These mutagens were identified in fried meat and fish. They were also found in meat products e.g. in meat extract that is extracted at comparably low temperatures but using longer times for processing [6].

Most polar HAs are formed from creatine/creatinine, amino acids and carbohydrates. The heating of the reaction mixture was done as a dry powder or dissolved in diethylene glycol. Both methods of heating lead to the same heterocyclic aromatic amines with more or less the same quantitative results. All this work is reviewed in [7].

When using meat juice for model systems the complexity increases since several polar and non-polar HAs are formed [8 – 10]. Since the composition of the precursors (amino acids, glucose, creatine) simulates the chemical environment in the meat much better than a solution of single amino acids in diethylene glycol the results are more relevant but much more complicated to interpret. Depending on the type of meat from which the juice is derived the amino acid composition and the glucose and creatine content vary to a great extent. This results in a specific pattern of the formed HAs.

Occurrence of HAs in foods

Although the HAs are found ubiquitous it is only the uptake of heated meat and fish products that contributes significantly to the exposure since the concentrations in other foods or in the environment are extremely low. The analysis in meat and fish showed concentrations in the range of 0 to 10 ng/g. The amount of HAs formed depends on the cooking method and type of meat. In tables 1 and 2 the values are summarised. It can be seen that the IQ and IQx type substances are formed in the low ppb range. In meat extracts and gravies the concentrations can be much higher. This is a result of the higher concentration of the precursors from the meat juice, the higher temperature and a concentration effect of the evaporating water. PhIP that is formed by a different mechanism occurs in substantial higher amounts. The non-polar HAs - which are formed as pyrolysis products of amino acids can also be very high. Norharman and harman concentrations are comparably high but do not contribute to carcinogenesis. Some experiments showed that especially very intensively fried meat can contain much higher amounts of polar and non-polar HAs [11]. Totsuka and co-workers [12] found remarkable high concentrations of harman and norharman in flame broiled meat (chicken norharman 622 ng/g, harman 133 ng/g; beef: norharman 795 ng/g, harman 169 ng/g; mutton: norharman 458 ng/g, harman 68 ng/g).

Table 1: Content of polar HAs in cooked foods (ng/g) [11]

	MeIQx	IQ	4,8-DiMeIQx	PhIP
Red meat	0 - 10	0 - 2	0 - 5	0 - 35
Poultry	0 - 3	0 - 1	0 - 3	0 - 10
Fish	0 - 2	0 - 1	0 - 1	0 - 10
Meat extract, gravy	0 - 80	0 - 15	0 - 9	0 - 10

Table 3: Content of non-polar HAs in cooked foods (ng/g) [11, 13]

	A α C	Trp-P-1	Trp-P-2	Norharman	Harman
Red meat	0 - 20	0 - 1	0 - 2	0 - 30	0 - 20
Poultry	0 - 1	0 - 2	0 - 1	0 - 13	0 - 12
Fish	0 - 10	0 - 1	n.d.	0 - 200	0 - 130
Meat extract, gravy	0 - 3	0 - 5	n.d.	0 - 100	0 - 120

Influence of cooking on the content of HAs

All normally eaten meat products, which are derived from beef, pork or poultry, have to some degree mutagenic properties. The way of preparation influences the content of the HAs. The parameters with the highest influence are the cooking temperature and cooking time. It was shown several times that with increasing temperature the content of HAs increases also. In some of these experiments it was found that the mutagenic activity reaches a plateau at 200 - 250 °C.

For example the increase of the pan temperature of 50 °C during frying of meat leads to a doubling of the HA content between 200 and 300 °C. Although the content of the HAs can be reduced substantially with lower frying temperatures there is definitely no temperature limit where no HAs are formed. The influence of temperature on the formation of HAs in poultry meat was also shown. Having a low frying temperature of about 150 °C only low amounts of IQ, MeIQ, MeIQx, 4,8-DiMeIQx and PhIP are formed [14].

The HAs are not only found in the crust of the heated meat but also in the gravy or pan residue. When frying hamburgers about 23 % of the mutagenic activity is found in the gravy [39]. If pork is sliced and fried for 10 min at 200 to 250 °C half of the mutagenic activity is found in the crust and gravy respectively [14]. The analysis of 14 cooked meat dishes and the pan residues showed that up to a temperature of 150 °C the total content of HAs was below 1 ng/g. A temperature up to 175 °C led to a content of about 2 ng/g. The highest amounts of HAs were found in those foods that were heated at 200 to 225 °C [16]. Other experiments showed that the mutagenic activity is predominantly formed in the pan residue when minced pork is heated to 200 °C for 5 - 25 min [17]. If minced beef and poultry is heated to 220 °C for 10 min 20 - 40 % of the mutagenic activity is found in the pan residue [18].

Besides temperature and heating time the composition of the meat plays a crucial role in the formation of HAs. Especially the availability of the precursors (amino acids, creatinine, carbohydrates) influences the formation of the HAs. Experiments to study the effect of precursors were mainly done in model systems. The influence of the type of fat [19] as well as the oxidative status of the frying fat shows an influence on the formation. In several publications it was stated that the presence antioxidants reduces the content of HAs in meat.

The influence of the cooking method on the HA content is shown in table 3. In this experiment bacon was fried in a pan. In the pan the content of HAs was much higher compared to grilled bacon. This is due to the fact that the HAs are enriched in the fat phase, which drips off during grilling.

Investigations on heat and mass transfer in chicken breasts revealed that besides a high cooking temperature the rate of drip loss has a significant influence on the formation of PhIP [20]. Further work showed that a reduction of cooking loss – which mainly refers to water – leads to a reduced formation of PhIP, MeIQx and 4,8-DiMeIQx. In their experiments Persson and co-workers used sodium chloride and sodium tripolyphosphate to increase the water holding capacity of the meat during cooking and thus the reduction of cooking loss [21]. A further addition of polymeric carbohydrates to beef burgers even more reduced the PhIP formation [22]. Dietary fibres are not only interesting for their potential to reduce HA formation during cooking but also for their influence on HA metabolism in the digestive tract. It was shown that the uptake in the intestinal tract was reduced which was attributed to a decreased transit time of the HAs. Additionally, the concentration of the HAs in the colon is reduced when a diet rich in fibre is eaten. [23, 24]

Acrylamide

The main precursor for the formation of acrylamide in foods is asparagines. In presence of sugars acrylamide is formed via the Maillard reaction with an oxazolidinone as key intermediate [39]. This reaction occurs at temperatures that are typical for frying and roasting. In coffee asparagine is one of the dominating amino acids. Together with sucrose that is cleaved to glucose and fructose at roasting conditions the reaction pathway for the formation of acrylamide is initiated.

The roasting of coffee is done at high temperatures in the range of 240-300 °C [25]. For laboratory roasting, 24 min at 220-230 °C was evaluated as optimal conditions for the acceptable sensory properties for the coffee beverage [26]. During roasting of the green coffee the typical dark brown to almost black colour develops. During the Maillard reaction, Strecker degradation, and pyrolysis reactions of carbohydrates and amino acids, a great variety of monomeric and

polymeric compounds are formed that influence the aroma, taste, and other sensory properties of the beverage.

Acrylamide was mentioned by numerous researchers to be one of the hazardous compounds formed during the roasting, baking, and frying of foods. It is carcinogenic to laboratory rodents and is described by the International Agency for Research of Cancer as a probable carcinogen to humans [27]. In the human body acrylamide is oxidized to the epoxide glycidamide (2,3-epoxypropionamide) via an enzymatic reaction involving cytochrome P450 2E1 [28]. Glycidamide has been shown to form adducts with amino groups of the DNA. It was shown that high levels of acrylamide can cause mutations and cellular transformation [29].

Coffee as a research object is important because of its high consumption in some countries and therefore possible hazardous influence on human health. The contribution of coffee to the dietary daily intake of acrylamide is high in countries with a high coffee consumption such as Norway and Sweden, where it can reach 30 % [30], Denmark, where it can be 20 % [31], and Switzerland, where it can reach 36 % [32]. Although coffee beans are roasted at quite high temperatures, the amounts of acrylamide found in the roasted beans and ground coffee are reported to be low [33]. There are no significant differences in acrylamide formation in normal or decaffeinated coffee.

In coffee, acrylamide is formed in high concentrations during the first minutes of roasting, resulting in > 7000 ng/g. The increase of roasting time leads to the degradation of acrylamide. Kinetic models and spiking experiments with isotope-labelled [¹⁴C]acrylamide showed that >95 % of the acrylamide is lost during roasting [34, 35]. Similar results were reported by Lantz and co-workers [36]. However, the roasting conditions have an important influence on the typical coffee aroma and taste that are desirable to consumers. Therefore, the optimization of the roasting conditions with respect to a reduction of the acrylamide formation and maintaining the product quality has not been realized yet [37]. As it was reported in ref 16, during the brewing step of the coffee beverage, almost all acrylamide present in the coffee powder is transferred to the liquid phase of the coffee drink, due to its high solubility in water. In analyzed grounds after brewing no acrylamide was detected. It seems that all acrylamide available in coffee powder is transferred to the water, where it is quite stable. No significant decrease in acrylamide levels was observed after several hours of heating. In contrast to filtered coffee, the acrylamide is not transferred completely to the beverage when espresso coffee is prepared. It has been noted that during storage the acrylamide content decreases [28, 36, 38]. In instant coffee acrylamide content is reduced by 67 % within 1 year of storage and in roasted coffee by 28 % within 7 months [28]. It was reported [36] that the storage temperature has a significant influence on the acrylamide Degradation in vacuum-packed roasted and ground coffee.

Furans

5-Hydroxymethyl-2-furoic acid (HMFA) is the main metabolite of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) in the body and eliminated renally. HMF is formed by an acid catalysed degradation of reducing sugars or via the Maillard reaction. This reaction occurs when reducing sugars react with amino acids or proteins [50]. The progress of the Maillard reaction is strongly influenced by the reaction time, the temperature, the concentration of the precursors and the pH. The Maillard reaction takes place in foods during heating and storage and has an important influence on the appearance and taste of food. Additionally to foods the Maillard reaction also takes place in the human body and influences a wide variety of physiological functions [47, 57].

The content of HMF in food, like dried fruits, bread, jam, coffee, caramel, juice and others was analysed by several groups. Bachmann and co-workers [41] estimated 3.2–220 mg/kg HMF in bread whilst Ramirez-Jiménez and his co-workers [54] analysed Spanish bread and found HMF concentrations in the range of 2.2–68.8 mg/kg. In dried fruits HMF was found from 1 to 2200 mg/kg by Murkovic and Pichler [52]. The highest concentration was found in dried plums up and in jam made from plums with contents up to 2200 mg/kg and 1200 mg/kg, respectively. In coffee the concentration of HMF is in the range of 300–1900 mg/kg [51, 52]. Bachmann and co-

workers [41] also analysed meat and meat products and found very low concentrations below 0.9 mg/kg product whilst high HMF amounts were found in caramel with 110–9500 mg/kg and 26–3500 mg/kg in dried fruits. In ready to drink coffee they estimated 3.2–72 mg/L. Ameer and co-workers [40] found HMF concentrations in commercially produced cookies from 0.5 to 74.6 mg/kg. In infant cereals HMF was found in the range of 0.4–65.5 mg/kg [42, 55]. Much higher content of HMF was detected in breakfast cereals in the range of 3.7–193.3 mg/kg [43].

The human intake of HMF has been reported in several publications. Ulbricht and co-workers [56] indicated a daily intake of HMF with 150 mg/person (2.5 mg/kg body weight). Janzowski et al. [45] published a daily intake in the range from 30 to 60 mg (0.5–1 mg/kg body weight). The group of Zhang [58] demonstrated that HMF induced aberrant crypt foci (precursor of colon cancer). Janzowski et al. [45] have found a weak genotoxic and mutagenic capability of HMF in *in vitro* studies.

Not only Glatt and Sommer [44] suggested the biotransformation of HMF but also Prior, Wu, and Gu [53] have detected HMFA in rat urine with 36.9 % of the ingested HMF. Jellum et al. [46] determined that fructose solutions used for parenteral nutrition contain up to 1.2 g/L HMF. HMF is formed from fructose at a pH below 4 during sterilisation at 120 °C. Patients who obtained these fructose solutions metabolized 50 % of the HMF to HMFA and 2,5-furan dicarboxylic acid. The analytical methods used in earlier studies comprised GC–MS of derivatized HMFA (methylated or trimethyl-silylated) or LC with coulometric detection or MS/MS. Liebich and Forst [48] analysed the urine of eight healthy individuals using GC–MS after methylation with diazomethane. Quantitative data were not given in this publication. Mardens et al. [49] used GC–MS after purification of the samples on an ion exchange SPE and TMCS/BSTFA derivatization.

Conclusions

The type of substances described here are all formed in parallel to the substances that contribute to the typical aroma of heated foods. Therefore, these substances cannot be avoided during traditional food preparation. In some cases, the exposure can be quite high if the food is overcooked or if certain types of foods (in case of HMF) having high concentrations of sugars are stored for a long time at elevated temperatures.

To reduce the exposure, it is suggested to change the traditional cooking to lower temperature and shorter cooking and reduce the duration and temperature of storage. If some typical foods containing high amounts of the substances discussed they should be avoided.

References

1. Puignou, L., Casal, J., Santos, F. J., Galceran, M. T. *J. Chromatogr. A* 1997, 769 293-299.
2. Casal, J., Mendes, E., Fernandes, J.O., Oliveira, M.B.P.P., Ferreira, M.A. *J. Chromatogr. A* 2004, 1040, 105-114
3. Santos, F. J., Barceló-Barrachina, E., Toribio, F., Puignou, L., Galceran, M. T., Persson, E., Skog, K., Messner, C., Murkovic, M., Nabinger, U., Ristic, A. *J. Chromatogr. B* 2004, 802, 69-78
4. Pearson, M., Chen, C., Gray, J. I., Aust, S. D. *Free Rad. Biol. Med.* 1992, 13, 161-167
5. Murkovic, M. *J. Chromatogr. B* 2004, 802, 3-10
6. Nagao, M., Honda, M., Seino, Y., Yahagi, T., Kawachi, M. *Cancer Lett.* 1977, 2, 335-339
7. Nagao, M., Honda, M., Seino, Y., Yahagi, T., Sugimura, T. *Cancer Lett.* 1977, 2, 221
8. Arvidsson, P., vanBoekel, M.A.J.S., Skog, K., Solykaov, A., Jägerstad, M. *J. Food Sci.* 1999, 64, 216
9. Bordas, M., Moyano, E., Puignou, L., Galceran, M. T. *J. Chromatogr. B* 2004, 802, 11-17
10. Jägerstad, M., Skog, K., Grivas, S., Olsson, R. *Mutat. Res.* 1991, 259, 219
11. Arvidsson, P., vanBoekel, M.A.J.S., Skog, K., Jägerstad, M. *J. Food Sci.* 1999, 64, 216-225
12. Borgen, E., Solyakov, A., Skog, K. *Food Chem.* 2001, 74, 11-17
13. Messner, C., Murkovic, M. *J. Chromatogr. B* 2004, 802, 19-26

14. Miller, J., Buchanan, R. L. *Food Chem. Toxicol.* 1988, 21, 319-323
15. Nielsen, P., Vahl, M., Gry, J. Z. *Lebensm. Unters. Forsch. A* 1984, 187, 451-456
16. Overvik, E., Nilsson, L., Fredholm, L., Levin, O., Nord, C. E., Gustafsson, J. A. *Mutat. Res.* 1984, 135, 149-157
17. Murkovic, M., Friedrich, M., Pfannhauser, W. Z. *Lebensm. Unters. Forsch. A* 1997, 205, 347-350
18. Felton, J., Healy, S., Stuermer, D., Berry, C., Timourian, H., Morris, M., Bjeldanes, L. *Mutat. Res.* 1981, 88, 33-44
19. Skog, K., Augustsson, K., Steineck, G., Stenberg, M., Jägerstad, M. *Food Chem. Toxicol.* 1997, 35, 555-565
20. Berg, Overvik, E., Gustafsson, J. *Food Chem. Toxicol.* 1990, 28, 421-426
21. Knize, M. G., Shen, N., Felton, J. *Mutagenesis* 1988, 3, 503-508
22. Johansson, M., Fredholm, L., Bjerne, L., Jägerstad, M. *Food Chem. Toxicol.* 1995, 33, 993-1004
23. Persson, E., Sjöholm, I., Skog, K. *Eur. Food Res. Technol.* 2002, 214, 455-459
24. Persson, E., Sjöholm, I., Skog, K. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 4472-4477
25. Cirilo, M. P. G., Coelho, S., Araújo, C. M., Goncalves, F. R. B., Nogueira, F. D., Gloria, M. B. A. *Food Chem.* 2003, 82, 397-402.
26. Mendes, L. C., de Menezes, H. C., Aparecida, M., da Silva, A. P. *Food Qual. Pref.* 2001, 12, 153-162
27. International Agency for Cancer Research. Some Naturally Occurring Substances: Food Items and Constituents, Heterocyclic Aromatic Amines and Mycotoxins, IARC: Lyon, France, 1993, 56, 163-242
28. Friedman, M., Mottram, D. In *Chemistry and Safety of Acrylamide in Food*, Advances in Experimental Medicine and Biology 561, Springer, New York, 2005, 79
29. Park, J., Kamendulis, L. M., Friedman, M. A., Klaunig, J. *Toxicol. Sci.* 2002, 65, 177-183
30. Svensson, K., Abramsson, L., Becker, W., Glynn, A., Hellenäs, K.-E., Lind, Y., Rosén, J. *Food Chem. Toxicol.* 2003, 41, 1581-1586
31. Granby, K., Fagt, S. *Anal. Chim. Acta* 2004, 520, 177-182
32. Dybing, E. et al., *Food Chem. Technol.* 2005, 43, 365-410
33. Friedman, M. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 4504-4526
34. Skog, K., Alexander, J. In *Acrylamide and Other Hazardous Compounds in Heat-Treated Foods*, Woodhead Publishing, Cambridge, U.K., 2006, 36
35. Taeymans, D. et al., *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2004, 44, 323-347
36. Lantz, I., Ternité, R., Wilkens, J., Hoenicke, K., Guenther, H., van der Stegen, G. H. D. *Mol. Nutr. Food Res.* 2006, 50, 1039-1046
37. Guenther, H., Anklaam, E., Wenzl, T., Stadler, R. *Food Addit. Contam.* 2007, 24, 60-70
38. Andrzejewski, D., Roach, J. A. G., Gay, M. L., Musser, S. M. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 1996-2002
39. Yaylayan, V. A., Wnorowski, A., Perez Locas, C. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 1753-1757
40. Ameur, A. L., Trystram, G., Birlouez-Aragon, I. *Food Chemistry*, 2006, 98, 790-796
41. Bachmann, S., Meier, M., Känzig, A. *Lebensmittelchemie* 1997, 51, 49-50
42. Fernandez-Artigas, P., Guerra-Hernández, E., García-Villanova, B. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 2872-2878.
43. García-Villanova, B., Guerra-Hernández, E., Martinez Gomez, E., Montilla, J. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 41, 1254-1255
44. Glatt, H., Sommer, Y. In K. Skog J. Alexander (Eds.), *Acrylamide and other health hazardous compounds in heat-treated foods*, Woodhead, Cambridge, 2006, 328-357
45. Janzowski, C., Glaab, V., Samimi, E., Schlatter, J., Eisenbrand, G. *Food Chem. Toxicol.*, 2000, 38, 801-809
46. Jellum, E., Borresen, H. C., Eldjarn, L. *Clinica Chimica Acta* 1973, 47, 191-201

47. Ledl, F., Schleicher, E. *Angewandte Chemie* 1990, 102, 597–626
48. Liebich, H. M., Forst, C. J. *Chromatogr.* 1990, 525, 1–14
49. Mardens, Y., Kumps, A., Planchon, C., Wurth, C. J. *Chromatogr.* 1992, 577, 341–346
50. Mauron, J. *Progress in Food and Nutrition Sciences* 1981, 5, 5–35
51. Murkovic, M., Bornik, A. M. *Molecular Nutrition and Food Research* 2007, 51, 390–394
52. Murkovic, M., Pichler, N. *Molecular Nutrition and Food Research* 2006, 50, 842–846
53. Prior, R. L., Wu, X., Gu, L. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 3744–3749
54. Ramírez-Jiménez, A., Guerra-Hernández, E., Gracia-Villanova, B. *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48, 4176–4181
55. Ramírez-Jiménez, A., Guerra-Hernández, E., Gracia-Villanova, B. *Food Chemistry* 2003, 83, 219–225
56. Ulbricht, R. J., Northup, S. J., Thomas, J. A. *Fundamental and Applied Toxicology* 1984, 4, 843–853
57. Weigel, K. U. Dissertation, TU Dresden, Germany, 2004
58. Zhang, X. M., Chan, C. C., Stamp, D., Minkin, S., Archer, M. C., Bruce, W. R. *Carcinogenesis* 1993, 14, 773–775



SELF-ORGANIZED STRUCTURE FORMATION AND PHASE IDENTIFICATION IN ELECTRODEPOSITED SILVER–CADMIUM, SILVER-INDIUM AND COBALT–INDIUM ALLOYS.

Ivan Krastev, Tsvetina Dobrovolska

Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Science, 1113 Sofia, Bulgaria

The pattern formation observed on solid electrodes during the electrodeposition of some alloys under well controlled electrochemical conditions is a very attractive and rare phenomenon. The experimental conditions for deposition of these systems and formation of the observed spatio-temporal structures can be reversibly and quickly changed by altering external parameters, different from the chemical parameters. The patterns are stable after deposition and allow the further investigation of their structure and properties. The periodic spatial distribution of the different alloy phases forming the observed structures could also determine new previously unknown properties of the deposited alloys. In many cases these systems could be used as models in the investigation of the self-organisation phenomena.

The pattern formation observed during electrodeposition of silver–indium [1,2], silver–cadmium [3] and indium–cobalt alloys results in the form of waves, targets and spiral structures on the cathodic surface (Figures 1a-c and 2 a-c).



Figure 1. Optical images of electrodeposited alloys: a) Ag-In, b) Ag-Cd, c) In-Co

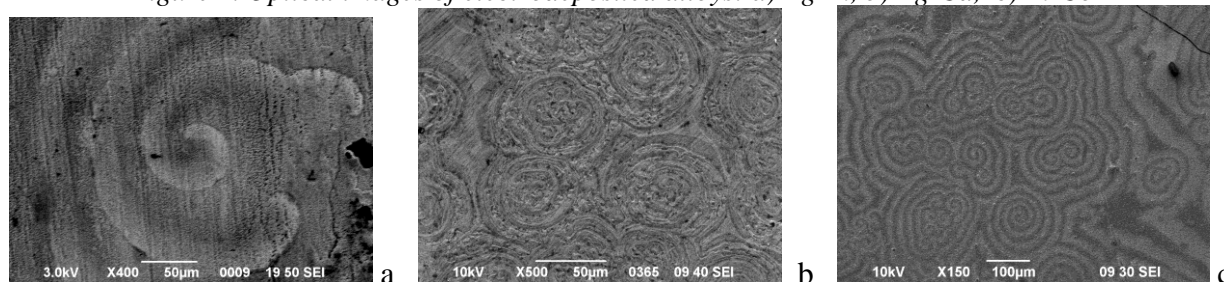


Figure 2. SEM images of the surface of electrodeposited alloys: a) Ag-In, b) Ag-Cd, c) In-Co

The periodic structures are formed by self-organization of different phases of the alloys when the alloying element is co-deposited in amounts higher than the saturation limit of the lattice of the basic metal and heterogeneous coatings are formed. The difficulties in the determination of the local phase composition of the periodic spatio-temporal structures are connected with the scale of the structures, the strong heterogeneity of the coatings, and the negligible differences both in the surface morphology and in a composition of the different colored areas.

In this work an attempt was made to establish comparatively the phase composition of the silver–indium, silver–cadmium and indium–cobalt alloys with anodic linear sweep voltammetry (ALSV) and X-ray techniques.

Experimental

The composition of the used electrolyte for deposition of the alloy coatings is given in Table 1.

Table 1

Electrolyte composition	Concentration g.dm^{-3}		
	Ag-In	Ag-Cd	In-Co
In as InCl_3	22		5
Ag as $\text{KAg}(\text{CN})_2$	8	4	
Cd as $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		8 - 33	
Co as $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			30
D(+)-Glucose	20		
KCN	65	32.5 - 97.5	
$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$			20
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			5

Chemical substances of *pro analysi* purity and distilled water were used. The experiments were performed in a 100 cm^3 tri-electrode glass cell at room temperature. The vertical working electrode (area 3 cm^2), and the two counter electrodes were made from platinum in case of ALSV experiments using a computerized potentiostat/galvanostat Reference 600 (Gamry Instruments Inc.) and PHE 200 software. All potentials are given vs. Ag/AgCl electrode. The coatings were dissolved in the tri-electrode cell for anodic linear sweep voltammetry (ALSV) experiments with platinum counter electrode and an Ag|AgCl reference electrode in a solution containing 12 M LiCl (Ag-In and Ag-Cd) and 1M NaCl (In-Co). The details of the performed experiments are published elsewhere [4-8]

For the XRD experiments the alloy coatings were deposited on copper substrates ($2 \times 1\text{ cm}^2$). The phase composition was investigated with Cu-K α radiation in the 2θ range between 20° and 85° with the D8 Discover diffractometer (Bruker axs) in the Bragg-Brentano diffraction geometry.

The surface morphology of the coatings was studied by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM).

Results and discussion

At high percentages of the alloying metal heterogeneous multiphase coatings are obtained. Figure 3 shows the XRD spectrum of a heterogeneous Ag-In coating. Peaks attributed to many phases of the alloy system could be detected, such as Ag, Ag_3In , Ag_9In_4 , AgIn_2 and In [7].

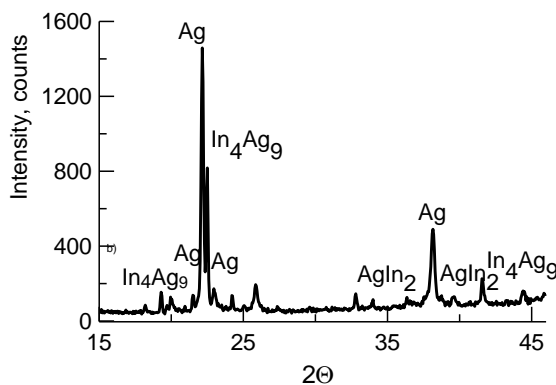


Figure 3. X-Ray diffractogram of a multiphase Ag-In coating

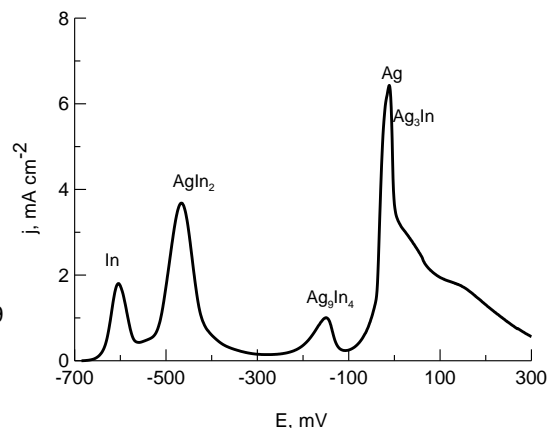


Figure 4. ALSV curve of a multiphase Ag-In coating

The anodic linear sweep voltammetry is an appropriate *in situ* technique for the electrochemical characterization of the phase composition of thin layers of electrodeposited alloys. It is based on the electrochemical principle that each phase in the coating has its own dissolution potential in a specially chosen electrolyte [4-6]. One of the necessary conditions for identification of the phase structure of an alloy by the ALSV technique is the sufficiently large difference between the dissolution potentials not only of both metals, but also of the alloy phases present in the deposit.

Figure 4 shows a typical ALSV curve, obtained after dissolution of a heterogeneous multiphase Ag-In coating [7]. In this system the silver is the nobler metal. The potential difference between silver and indium dissolution is several hundreds of millivolt and the intermediate phases are dissolved in this potential interval. The more silver-rich is the phase the closer is its dissolution peak to the peak of pure silver. Several runs of anodic dissolution sweeps and comparative measurement of the remained XRD spectra (including high temperature studies [7, 9]) allowed the conclusion that the spatio-temporal structures were probably formed by the α -phase (Ag) and the γ -phase (Ag_3In) of the alloy, the latter without a separate own peak in the ALSV curves.

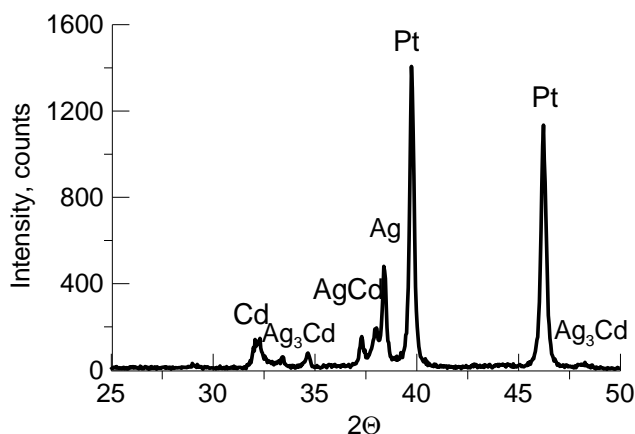


Figure 5. X-Ray diffractogram of a multiphase Ag-Cd coating

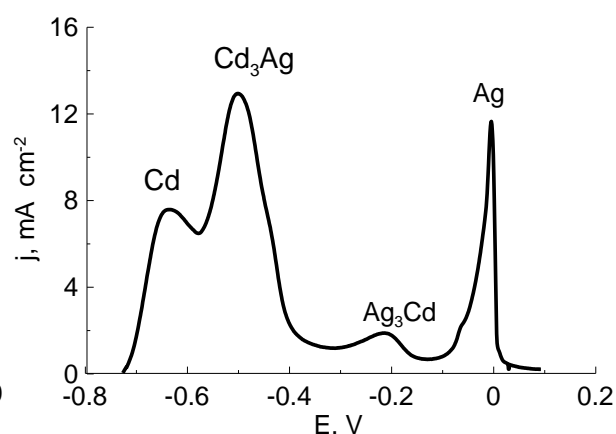


Figure 6. ALSV curve of a multiphase Ag-Cd coating

Several phases of the Ag-Cd alloy system could be also detected in the heterogeneous alloy coatings, such as Cd, AgCd, Ag_3Cd , and Ag (Figure 5). Some peaks also from the platinum substrate were detected due to the small thickness of the investigated coatings. The ALSV curve of a heterogeneous multiphase coating is presented in Figure 6 showing the dissolution peaks of the different phases of the coating. Surprisingly the alloy coatings with spatio-temporal structures (60-68 wt. % Cd) showed only reflections from the Cd_3Ag phase in spite of the believed multiphase heterogeneity of the coatings. A very strong preferred orientation of the crystallites of the hexagonal Cd_3Ag phase was registered, with reflections overlapping the reflections of the pure Cd-phase. The dissolution of the observed pattern was realized at the negative potentials of the cadmium-rich phase and the conclusion was made, that the observed structures are formed by the phase Cd_3Ag and the pure Cd-phase [3].

Indium alloys and cobalt alloys are well investigated and the last ones are widely industrially applied. Concerning the electrodeposition of In-Co alloy coatings the literature data are very scarce. There is practically only one paper dealing with the electrodeposition of Co-In alloy coatings [10]. There are not any known reports about formation of spatio-temporal structures on the electrode surface during deposition of this alloy system.

The surface characteristics of the galvanostatically deposited cobalt-indium alloy coatings onto copper substrates changes depending on the current density. At low current density (about $0.2\text{--}0.5 \text{ A dm}^{-2}$) almost pure indium coatings are observed. At increased current density ($0.6\text{--}1.2$

A dm^{-2}) the surface of the electrode is covered by patterned structures - waves and spiral structures (Figure 1c and 2c).

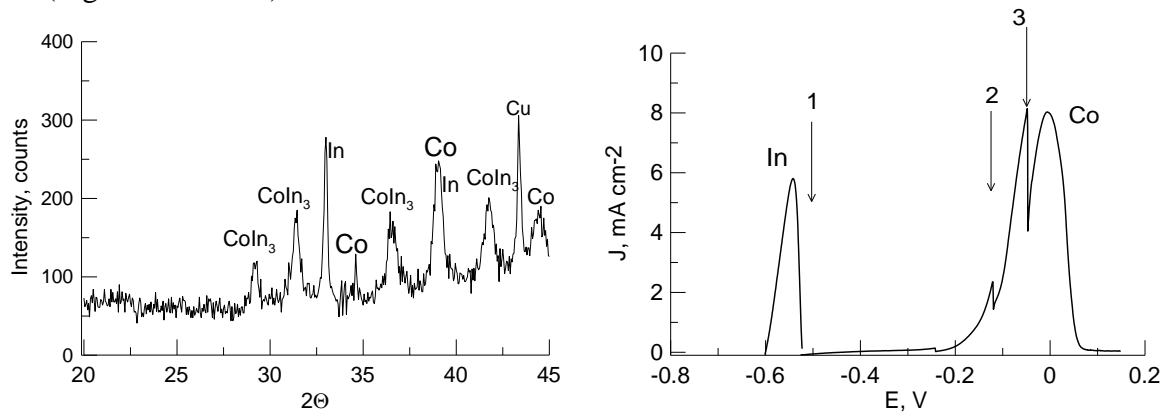


Figure 7. XRD spectrum of a In-Co alloy

Figure 8. Sequential ALSVs of the coating of Fig. 9 ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$);

1 - dissolution up to -500 mV (dissolution of the In phase);

2 - dissolution up to -100 mV (dissolution of some intermediate phases like In_3Co);

3 - dissolution up to -0.1 mV (dissolution of Co)

Reflexes of Co, Co_3In , In and Cu (from substrate) phases were observed in the XRD spectra (Figure 7) of the heterogeneous multiphase coating. An alloy coating with well visible spatio-temporal structures was electrodeposited at appropriate conditions (1 A dm^{-2} , 30 minutes deposition time) on Pt-substrate (Figure 9a). The optical image of the marked area on its surface is presented in Figure 9b.

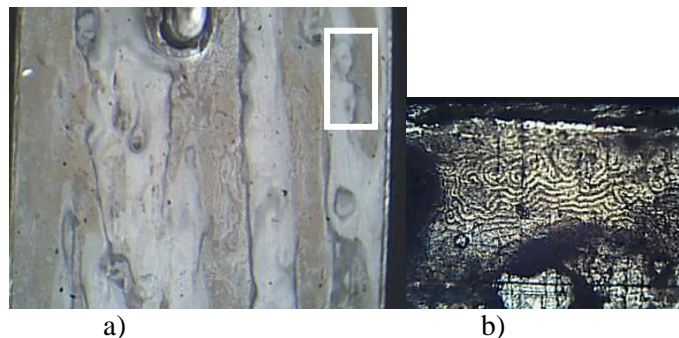


Figure 9. Optical image of electrodeposited Co-In coating just after deposition
a). Width of sample 10 mm, b). image of the marked area

For the ALSV experiment the range of every sweep of dissolution was determined according to previous investigations, where were established, that every phase of electrodeposited Co-In coatings has its own peaks between -700 mV and $+100 \text{ mV}$ (the direction of cobalt-reacher phases to positive potentials). Every sweep was started from -700 mV and was performed in positive direction with a step of 100 mV . Figure 10 shows the state of the surface area after some dissolution steps.



Figure 10. Optical images of the surface, shown in Fig. 9 after dissolution up to:
a) -500 mV (arrow 1); b) -100 mV (arrow 2); c) -0.1 mV (arrow 3)

After dissolution up to the potential of -100 mV, marked with arrow 2 (Figure 8), the spatio-temporal structures are still existing on the electrode surface. Therefore, it can be presumed, that they do not consist of pure In and In₃Co phases, because the peaks of this phases are registered at more negative potentials. The structures disappear after the dissolution sweep up to 0.1 mV (Figure 10c) which corresponds to the dissolution of the pure cobalt phase and most probably Co₃In phase.

Conclusions

The exact determination of the phase composition of the different zones of the observed spatio-temporal structures is possible combining the XRD and ALSV investigations. It was possible to conclude, that the observed structures consist of Ag and Ag₃In (Ag-In), Cd and Cd₃Ag (Ag-Cd) and Co and Co₃In (Co-In) phases of the respective alloy coatings.

Acknowledgement

The authors express their thanks to Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for the support (Project 436 BUL 113/97/0-4).

References

1. Raub, E., Schall, A. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1938., 30, 149-151
2. Dobrovolska, Ts., Veleva, L., Krastev, I., Zielonka, A. *J. Electrochem. Soc.* 2005, 152, C137-C142
3. Dobrovolska, Ts., Krastev, I., Zielonka, A. *ECS Transactions*, 2010, 25, 1-9
4. Despic, A. R. and Jovic, V. D., In: R.E. White et al. *Modern Aspects of Electrochemistry* Plenum Press, New York, 1995 143-242
5. Jovic, V. D., Zejnilovic, R. M., Despic, A. R., and Stevanovic, J. S. *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 18, 511-520
6. Jovic, V. D., Jovic, B. M., Despic, A. R. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 357, 357-372
7. Dobrovolska, Ts., Jovic, V. D., Jovic, B. M., Krastev, I. *J. Electroanal. Chem.* 2007, 611, 232-240
8. Jovic B. M., Dobrovolska, Ts., Lacnjevac, U., Krastev, I., Jovic, V. D. *Electrochim. Acta*, 2009, 54, 7565-7572
9. Dobrovolska, Ts., Beck, G., Krastev, I., Zielonka, A. *J. Solid State Electrochem.* 2008, 12, 1461-1467
10. Sadana, Y. N., Keskinen, A. E., Guindon, M. *Electrodeposition and Surface Treatments*, Vol. 3, No. 3, 1975, pp. 149-157.



SINTEZA I ANALIZA PROCESA FRAKCIONE KRISTALIZACIJE SOLI IZ VIŠEKOMPONENTNIH ELEKTROLITIČKIH SISTEMA

Midhat Suljkanović¹, Milovan Jotanović²

¹Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, Tuzla, Bosna i Hercegovina

²Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, Bosna i Hercegovina

Izvod

U ovom radu prezentirana je metodologija za sintezu alternativnih procesa frakcione kristalizacije soli iz trokomponentnih elektrolitičkih sistema. Metodologija je u potpunosti formalizovana, kompjuterski potpomognuta, i kreirana je na osnovama sistemskog pristupa separaciji višekomponentnih elektrolitičkih sistema. Na prvom stepenu metodologije utvrđuje se stanje polaznog sistema, u odnosu na granične uslove provođenja procesa definisane u polaznom zadatku sinteze, i potreba za kondicioniranjem polaznog sistema. Na drugom stepenu utvrđuje se egzistencija uslova, dvojnog zasićenja sistema, i izobara pri kojima kristališe svaka od soli. Verifikacija fizičke provedivosti procesa separacije izvodi se na trećem stepenu i ona podrazumijeva rješavanje sistema bilansnih relacija i relacija ravnoteže za procese u čiju strukturu ulaze: kristalizator hlađen preko razmjenjivačke površine, kristalizator uz isparavanje vode u izotermnim uslovima i vakuum kristalizator. Razvoj metodologije praćen je na primjeru frakcione kristalizacije soli iz sistema $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ i konkretni rezultati su prezentirani za sistem čiji je vektor parametara identičan parametrima filter tečnosti iz produkcije natrijum karbonata po Solvay-evom procesu.

Ključne riječi: sinteza, frakciona kristalizacija, simulacija procesa..

Uvod

Sinteza procesnih struktura, hemijsko-tehnoloških sistema, predstavlja jednu od osnovnih faza u razvoju novih ili pak optimiranju postojećih procesa. S obzirom da je uvijek u pitanju relativno veliki broj alternativnih varijanti procesa, po kojima se fizički može realizovati zahtijevana transformacija polaznih spojeva u konačan proizvod, problemi njihovog generisanja, analize i komparacije izuzetno su aktuelni. Danas je, hemijskim inženjerima, na raspolaganju čitav niz procesnih simulatora za sintezu mreža toplinskih aparata, sekvenci separacionih i reaktorskih podsistema. Osnovni separacioni procesi, čija se sinteza i analiza može provesti primjenom komercijalnih procesnih simulatora, pripadaju destilacionim procesima a istraživanja vezana za kreaciju procesnih simulatora za separaciju elektrolitičkih sistema su novijeg datuma.

U prvom publikovanom radu [1], u kome je tretirana problematika sinteze procesa kristalizacije soli iz višekomponentnih elektrolitičkih sistema, sistematizovani su procesni putevi za kristalizaciju ciljane soli iz tro i četverokomponentnih sistema. Za procjenu elemenata materijalnog bilansa korištena je grafička metoda- pravilo poluge. Rad je, u osnovi, preglednog karaktera i njegova osnovna karakteristika je u formulisanoj tvrdnji da se proces sinteze procesnih struktura, frakcione kristalizacije soli iz višekomponentnih sistema, teško može poopštiti. Na ovu konstataciju će se pozivati, svi istraživači, čiji je objekat interesa bila kompjuterska sinteza kristalizacionih procesa. Profesor J. M. Douglas, sa Univerziteta iz Massachusettsa, utemeljitelj opšte prihvaćenog konceptualnog pristupa projektovanju hemijsko-procesnih sistema je 1986 god. publicirao seriju od tri rada u kojima tretira problematiku projektovanja i optimizacije procesa sa čvrstom materijom [2-4]. U prvom radu, koji je posvećen hijerarhijskoj proceduri sinteze procesa sa čvstom fazom, Douglas prezentira novi postupak za

sintezu procesnih struktura i utvrđivanje osnovnih režimskih uslova za procese sa čvrstom materijom. Po svojoj prirodi postupak je razvojni i prolazi kroz niz hijerarhijskih nivoa, u donošenju odluka, pri čemu se, na svakom nivou, procesna struktura postepeno usložnjava. U drugom radu prezentiran je novi pristup optimizaciji procesne šeme sa fiksnom tehnološkom topologijom. Metodologija je ilustrovan na primjeru izotermičke kristalizacije natrijum hlorida, iz njegovog binarnog rastvora, što je prezentovano u trećem radu. U navedenim radovima predmet interesa nije bila kreacija procesnih struktura sa alternativnim kristalizacionim tehnikama i tek se, u prvom radu, navodi da procesi kristalizacije mogu biti realizovani: izotermiskim isparavanjem vode iz rastvora, hlađenjem (preko razmjenjivačke površine i flešovanjem sistema), isoljavanjem i u rezultatu proticanja hemijske reakcije. *Luis A. Cisternas i Dale F. Rudd* su 1993 godine [5] publicirali rad vezan za projektiranje procesa frakcione kristalizacije, neorganskih soli, iz vodenih rastvora. Na osnovu karakteristika fizičko-hemijske ravnoteže, za konkretne sisteme, utvrđena je procedura za identifikaciju alternativnih procesnih struktura za kristalizaciju pojedinih soli iz sistema. Promotreni su višekomponentni sistemi iz kojih kristališu bezvodne soli, kristalohidrati i dvojne soli. Karakteristike razvijene metodologije su prezentovane na razdvajanju sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ i nju autori ograničavaju na sisteme sa sličnom faznom ravnotežom.

Najznačajniji doprinos formalizaciji sinteze kristalizacionih procesa neorganskih soli, iz vodenih rastvora, dali su *R. Gani* i saradnici [6-7]. Mogućnosti predložene metodologije, koja se temelji na korištenju računске fazne ravnoteže za određene sisteme ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$), demonstrirane su na dva granična slučaja: pri zadatom tipu kristalizacione opreme utvrđuju se zahtijevane komponente vektora polaznog sistema uz zadovoljenje ograničenja na količinu kristalnog produkta i, u drugom slučaju, za poznati vektor parametra pojnog toka utvrđuje se procesna konfiguracija, i parametri procesnih tokova, potrebni za ostvarivanje zadatog kapaciteta sistema u odnosu na kristalni produkt. Autori, jednaku važnost, pridaju problematici sinteze novih procesa i problematici vezanoj za reinžinjerung ("*process retrofit*") sistema koji su u eksploataciji. Za simulaciju i optimizaciju procesnih struktura autori koriste sopstvene, predhodno razvijene, simulatore za rješavanje sistema jednačina velikog formata. U drugom radu prezentirani su, predhodno razvijeni, termodinamički modeli neidealnih elektrolitičkih sistema i njihova primjena u simulaciji i optimizaciji procesa frakcione kristalizacije. Kao primjeri uzeti su sistemi $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ i $\text{NaCl-NaNO}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$. I u ovim radovima predmetom interesovanja su bili sistemi sa fiksiranom procesnom strukturom.

Objekat istraživačkog interesa, u ovom radu, su alternativni procesni putevi za frakcionu kristalizaciju soli iz trokomponentnih elektrolitičkih sistema. Kao konkretan predmet interesa odabran je sistem $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ koji realno egzistira, kao unutrašnji procesni tok, u kompleksnom procesu produkcije sode po Solovay-u. Osnovni cilj istraživanja vezan je za kreiranje potpuno formalizirane, bez potrebe za grafičkim i grafoanalitičkim metodama, metodologije za sintezu fizički provedivih procesa potpune separacije trokomponentnih elektrolitičkih sistema.

Formulacija polaznog zadatka

Razviti analitičku metodologiju za sintezu konceptualnih procesnih puteva za procese frakcione kristalizacije soli iz trokomponentnih elektrolitičkih sistema. Na raspolaganju su uobičajene industrijske kristalizacione tehnike: hlađenje preko razmjenjivačke površine, izotermisko isparavanje vode, hlađenje u vakuumu i kristalizacija isoljavanjem. Interval promjene režimskih parametara u sistemu određen je minimalnom i maksimalnom dozvoljenom vrijednošću pritiska u sistemu. Svaka od soli, iz trokomponentnog sistema, u radnom intervalu režimskih parametara kristališe kao bezvodna so.

Filter tečnost kao trokomponentni elektrolitički sistem

Filter tečnost, iz procesa produkcije sode po Solvay-u, nakon termičkog tretmana kojim se izdvaja slobodni i poluvezani amonijak, predstavlja trokomponentni elektrolitski sistem NaCl-

$\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ [8]. U procesima izdvajanja jedne soli iz sistema ili pak njegove potpune separacije, sistem prolazi kroz različita stanja: od nezasićenog do sistema zasićenog u odnosu na obje soli.

Parametričnost trokomponentnog sistema

Pod parametričnošću nekog sistema ili procesnog toka podrazumijeva se minimalan broj varijabli koje su dovoljne za potpuno određenje sistema. Parametričnost je brojno jednaka broju stepeni slobode sistema koji je određen *Gibbs*-ovim pravilom faza:

$$F = k + 2 - \varphi$$

pri čemu je F - broj stepeni slobode sistema a k i φ predstavljaju broj komponenata odnosno broj faza u sistemu.

U procesima separacije trokomponentnog sistema najveći broj stepeni slobode ima nezasićeni sistem:

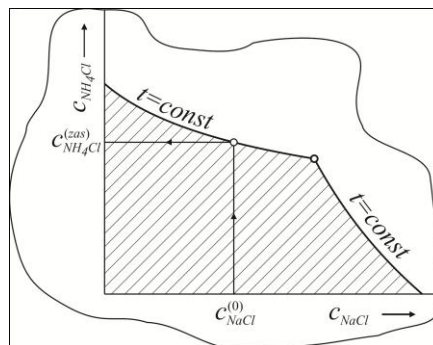
$$F = 3 + 2 - 1 = 4$$

Filter tečnost, kao trokomponentni sistem, je određena vrijednošću slijedećih varijabli:

- pritisak
- temperatura
- sadržaj NaCl i
- sadržaj NH_4Cl u sistemu

Nezasićen sistem, pri utvrđenoj vrijednosti neke od intenzivnih varijabli, egzistira u strogo određenim intervalima promjene vrijednosti ostalih varijabli što je, u potpunosti određeno, prirodom fizičko-hemijske ravnoteže sistema. Tako je sistem $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$, sa sadržajem natrijum hlorida $c_{\text{NaCl}}^{(0)}$, nezasićen pri temperaturi t pri svim sadržajima amonijum hlorida $c_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ koji su manji od ravnotežnog, $c_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{(\text{zas})}$. Navedeno je ilustrovano na slici 1 na kojoj je predstavljena ravnoteža, u trokomponentnom sistemu, za jednu ravnotežnu izotermu t . Šrafirana površina dijagrama predstavlja područje sistema, nezasićenih u odnosu na obje soli, na izotermi t .

Sadržaji natrijum hlorida u sistemu, pri izotermi t , mogu primiti vrijednosti $c_{\text{NaCl}} \in (0, c_{\text{NaCl}}^*)$, pri čemu je c_{NaCl}^* ravnotežni sadržaj natrijum hlorida u binarnom sistemu, $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, pri temperaturi sistema t .



Sl.1. Područje nezasićenih sistema

Kordinatne ose, ravnotežnog dijagrama, predstavljaju sastave binarnih sistema $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ odnosno $\text{NaCl-H}_2\text{O}$. Za ravnotežnu krivu sistema, pri konstantnoj temperaturi sistema t , ima se uopšteni funkcionalni zapis koji opisuje vezu između sadržaja soli u sistemu:

$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{(\text{zas})} = f(c_{\text{NaCl}})$$

Sistem, kao trokomponentni nezasićeni, realno egzistira pri $c_{\text{NaCl}} < c_{\text{NH}_4\text{Cl}}^*$.

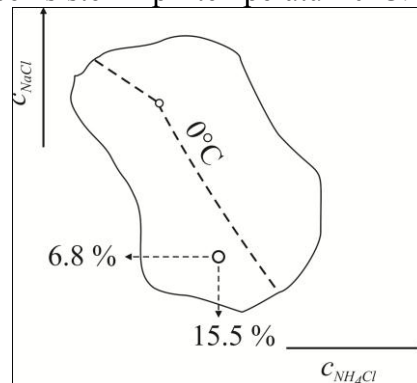
Kristalizacija jedne soli iz sistema, u sistemu tečno-čvrsto, podrazumijeva smanjenje broja stepeni slobode sistemu za jedan i to se, u realnim uslovima, izvodi smanjenjem temperature sistemu, ispod temperature zasićenja, ili povećanjem, pri konstantnoj temperaturi, sadržaja druge soli u sistemu.

U procesima kristalizacije jedne soli, u sistemu tečno-parno-čvrsto, broj stepeni slobode se smanjuje za dva, u odnosu na nezasićeni sistem. Ovi kristalizacioni procesi se izvode, pri konstantnom pritisku/temperaturi, uz izdvajanje određene količine vode iz sistema odnosno smanjenjem pritiska sistema, u adijabatskim uslovima, koje je praćeno isparavanjem vode i kristalizacijom soli.

Stanje polaznog sistema

Već je rečeno da se filter tečnost, kao unutrašnji tok, procesnog sistema aproksimativno može smatrati sistemom NaCl-NH₄Cl-H₂O. Sadržaj soli u sistemu, uz zanemarljiva odstupanja uslijed variranja u sastavu sirovine i promjene tehnološkog režima, biće uzet kao $c_{NaCl} = 6.8\%$ i $c_{NH_4Cl} = 15.5\%$ a temperatura sistema je 50°C.

Ako se, u ravnotežnom dijagramu sistema (slika 2) kreiranom na osnovu ravnotežnih podataka predstavljenih u tabeli 1, označi tačka koja predstavlja stanje polaznog sistema onda, očigledno, filter tečnost predstavlja nezasićen sistem i pri temperaturi 0°C.



Sl.2. Stanje filter tečnosti u ravnotežnom dijagramu

Kondicioniranje sistema uz isparavanje vode

Dovođenje sistema, u stanje zasićenja, izvodi se isparavanjem dijela prisutne vode iz sistema pri konstantnom pritisku. Zasićen, parno-tečno-čvrsti, trokomponenti sistem ima broj stepeni slobode

$$F = 3 + 2 - 3 = 2$$

pa proizilazi da je sistem, sem vrijednošću pritiska, određen sa vrijednošću još jedne varijable. Kako, u procesu zasićavanja, odnos sadržaja soli u sistemu ostaje nepromijenjen to drugu varijablu koja opisuje sistem, u stanju zasićenja, predstavlja odnos sadržaja soli u polaznom sistemu:

$$\varepsilon = \frac{c_{NH_4Cl}}{c_{NaCl}}$$

Iz navedenog proizilazi i formulacija prvog podzadatka koga treba riješiti u procesu sinteze alternativnih procesnih struktura: za polazni sistem, sa sadržajem soli $c_{NaCl}^{(0)}$ i $c_{NH_4Cl}^{(0)}$, potrebno je utvrditi parametre sistema u stanju zasićenja kao i identitet soli u odnosu na koju sistem postaje zasićen. Proces zasićavanja se izvodi pri konstantnom pritisku.

Parametri sistema u stanju zasićenja određeni su slijedećim sistemom relacija matematičkog opisa:

- odnos sadržaja soli u polaznom sistemu:

$$\varepsilon = \frac{c_{NH_4Cl}^{(0)}}{c_{NaCl}^{(0)}}$$

- koncentrisanje sistema, do stanja zasićenja u odnosu na jednu so, se izvodi pri konstantnom pritisku uz nepromijenjen odnos sadržaja soli u sistemu, $\varepsilon = const.$

$$\varepsilon = \frac{c_{NH_4Cl}^{(zas)}}{c_{NaCl}^{(zas)}}$$

- uopšteni zapis politerme ravnotežnog sistema

$$c_{NH_4Cl}^{(zas)} = f(c_{NaCl}^{(zas)}, t_{zas})$$

- pritisak zasićenja i temperatura zasićenja su povezani preko aktivnosti vode u sistemu relacijom

$$p_{zas} = a_w \cdot p_w^*$$

- aktivnost vode u sistemu je funkcija sadržaja soli u sistemu i temperature

$$a_w = f(c_{NaCl}^{(zas)}, c_{NH_4Cl}^{(zas)}, t_{zas})$$

- ravnotežna napetost vode, iznad čiste vode, je funkcija temperature

$$p_w^* = f(t_{zas})$$

U formiranom sistemu šest relacija povezuje slijedećih devet varijabli

$$c_{NaCl}^{(zas)}, c_{NH_4Cl}^{(zas)}, t_{zas}, p_{zas}, a_w, p_w^*, \varepsilon$$

pa proizilazi da je broj stepeni slobode sistema jednačina, matematičkog opisa, procesa zasićavanja jednak tri.

Kako su, u formulaciji polaznog zadatka zasićavanja sistema, dodijeljene vrijednosti za sadržaje soli $c_{NaCl}^{(0)}$ i $c_{NH_4Cl}^{(0)}$ i pritisak p_{zas} pri kome se izvodi proces to proizilazi da je formirani sistem jednačina informacijski korektan.

Tabela 1. Politerma sistema NaCl-NH₄Cl-H₂O [9]

$t, ^\circ C$	Sadržaj soli, mas. %		Kruta faza	$t, ^\circ C$	Sadržaj soli, mas. %		Kruta faza
	NaCl	NH ₄ Cl			NaCl	NH ₄ Cl	
0	26.05	0	NaCl	50	26.9	0	NaCl
	19.59	10.07	NaCl+NH ₄ Cl		24.44	4.11	NaCl
	12.99	14.06	NH ₄ Cl		21.3	8.1	NaCl
	0	23.0	NH ₄ Cl		21.24	10.27	NaCl
10	26.1	0	NaCl		15.25	21.05	NaCl+NH ₄ Cl
	20.1	9.7	NaCl		10.1	25.25	NH ₄ Cl
	18.5	12.65	NaCl+NH ₄ Cl		5.97	28.32	NH ₄ Cl
	11.9	16.9	NH ₄ Cl		3.89	30.12	NH ₄ Cl
	0	24.9	NH ₄ Cl		0	32.9	NH ₄ Cl
20	26.25	0	NaCl	65	27.1	0	NaCl
	25.1	2.00	NaCl		16.2	19.6	NaCl
	19.9	10.75	NaCl		12.66	26.13	NaCl+NH ₄ Cl
	17.5	14.6	NaCl+NH ₄ Cl		8.35	29.5	NH ₄ Cl
	16.35	15.2	NH ₄ Cl	80	0	36.1	NH ₄ Cl
	8.05	21.4	NH ₄ Cl		27.2	0	NaCl
	0	27.3	NH ₄ Cl		26.53	1.18	NaCl
	26.5	0	NaCl		11.55	29.75	NaCl+NH ₄ Cl
35	15.75	18.25	NaCl+NH ₄ Cl		10.0	30.8	NH ₄ Cl
	13.24	20.38	NH ₄ Cl		0	39.15	NH ₄ Cl
	0	30.25	NH ₄ Cl	100	28.33	0	NaCl
	0	14.06	28.05		21.14	12.86	NaCl
					10.82	34.13	NaCl
					7.29	37.43	NaCl+NH ₄ Cl
					2.25	41.45	NH ₄ Cl
					0	43.57	NH ₄ Cl
					0	43.57	NH ₄ Cl

Obradom ravnotežnih podataka, iz tabele 1, politerma ravnotežnog sistema aproksimirana je slijedećom relacijom:

$$c_{NH_4Cl} = 0.346 - 1.43 \cdot c_{NaCl} + 0.1412 \cdot u + 0.98 \cdot c_{NaCl}^2 - 0.82 \cdot u \cdot c_{NaCl}^2 + \\ + (0.071 \cdot u^2 - 0.591) \cdot |c_{NaCl} - (0.193 - 0.1 \cdot u)|$$

pri čemu je, $u = 0.01 \cdot t$ a sadržaji soli su izraženi u masenim udjelima.

Jedna od aproksimacionih relacija koja povezuje pritisak zasićenja vodene pare i temperaturu je *Renkin*-ova relacija [10]:

$$p_w^* = 10^{10.712539 - \left(2.388819 + \frac{329.6509}{273.15 + t_w} \right)}$$

Aktivnost vode u sistemu opisana je sistemom relacijama [11]:

$$\log a_w = \sum_{i=1}^n (F_i + Q_i \cdot \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{K_j}) \cdot \frac{N_i}{K_i}$$

$$N_i = 18020 \cdot c_i / \left[M_i \cdot \left(1 - \sum_{i=1}^n c_i \right) \right]$$

$$F_i = f_{0i} + f_{1i} \cdot t + f_{2i} \cdot t^2$$

$$Q_i = q_{0i} + q_{1i} \cdot t + q_{2i} \cdot t^2$$

pri čemu je c_i – sadržaj soli u višekomponentnom rastvoru, mas. udio; M_i – molekularna masa soli, kg/kmol; f_{ji} , q_{ji} i K_i – koeficijenti čije su vrijednosti, za različite soli, date u literaturi [11].

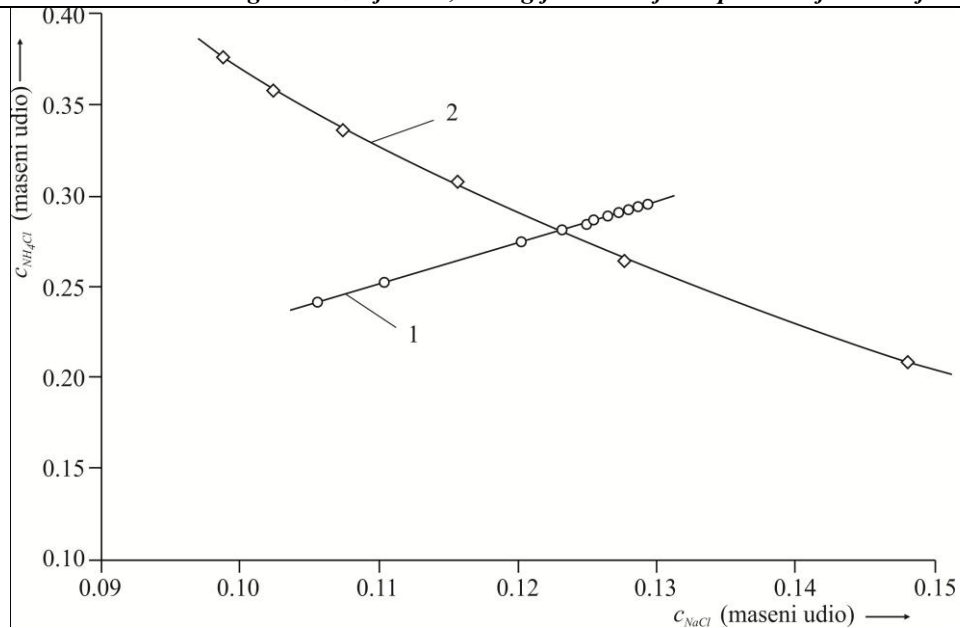
Tabela 2. Vrijednost koeficijenata u relaciji za utvrđivanje aktivnosti vode

komponenta	M_i	$f_{0i} \cdot 10^6$	$f_{1i} \cdot 10^8$	$f_{2i} \cdot 10^9$	$q_{0i} \cdot 10^8$	$q_{1i} \cdot 10^8$	$q_{2i} \cdot 10^{11}$	K_i
NaCl	58.44	1473	-1.5	1.1	1438	-4.307	-0.93	2
NH ₄ Cl	53.46	1581	-3.39	0	292.5	-5.0353	22.1	2

U tabeli 3 svedeni su rezultati dobijeni rješavanjem sistema jednačina matematičkog opisa procesa zasićavanja za različite vrijednosti pritiska zasićenja. Pritisku su dodijeljene vrijednosti iz intervala 0.07-1.0 bar pri čemu donja granica odgovara vrijednosti pritiska koja se može, u realnim uslovima, ostvariti sa rashladnom vodom iz kružnog toka. Za gornju granicu je uzeta, za industrijske uslove, najuobičajenija vrijednost atmosferskog pritiska.

Tabela 3. Parametri zasićenog sistema, u odnosu na jednu so, pri različitim pritiscima zasićavanja

Pritisak zasićavanja, p_{zas} (bar)	Parametar		
	Sadržaj NaCl u zasićenom sistemu, mas. udjeli	Sadržaj NH ₄ Cl u zasićenom sistemu, mas. udjeli	Temperatura zasićenja sistema, °C
0.07	0.1056	0.2409	45.00
0.1	0.1104	0.2517	52.48
0.2	0.1203	0.2741	68.33
0.3	0.1232	0.2807	78.02
0.4	0.1245	0.2837	85.25
0.5	0.1255	0.2862	91.10
0.6	0.1265	0.2883	96.02
0.7	0.1273	0.2902	100.34
0.8	0.1280	0.2919	104.15
0.9	0.1287	0.2934	107.63
1.0	0.1294	0.2948	110.81



Sl. 3. Uz utvrđivanje vrijednosti maksimalnog pritiska zasićenja sistema u odnosu na NH_4Cl

Iz prezentiranih rezultata, vezanih za parametre zasićenog sistema, ne može se utvrditi identitet soli u odnosu na koju so je sistem zasićen. Naime, uopšteno uzevši, zavisno od parametara polaznog sistema postizanje zasićenja sistema, u navedenom intervalu pritiska, može se ostvariti u odnosu na samo jednu so ali i u odnosu na svaku od soli.

Na slici 3 predstavljeno je, u isječku ravnotežnog dijagrama, geometrijsko mjesto tačaka zasićenih sistema (kriva 1) i geometrijsko mjesto tačaka sadržaja soli za uslove dvojnog zasićenja sistema (kriva 2). Kako se krive sijeku sasvim logično proizilazi da se zasićavanje filter tečnosti, pri pritiscima $0.07 \leq p \leq 1$ bar, može ostvariti u odnosu na svaku od soli ali istovremeno u odnosu na obje soli.

Granična izobara, koja dijeli oblast zasićavanja sistema u odnosu na soli, predstavlja izobaru dvojnog zasićenja.

Do vrijednosti izobare dvojnog zasićenja dolazi se rješavanjem sistema jednačina procesa zasićavanja sistema, u odnosu na obje soli. Sistem jednačina, matematičkog opisa, je identičan prezentiranom sistemu, koji opisuje zasićavanje u odnosu na jednu so, uz razliku da je politerma ravnotežnog sistema supstituirana sa relacijama koje opisuju sadržaje, svake od soli u stanju dvojnog zasićenja, u zavisnosti od temperature.

Ako se, sa stanovišta strukturne analize sistema jednačina, komparira matematički opis sistema u dvojnog zasićenju sa istim za zasićenje u odnosu na jednu so onda isti broj varijabli fuguriše u sistemu od sedam jednačina pa proizilazi da je broj stepeni slobode jednak dva.

Obradom literaturnih podataka, o stanju ravnoteže u dvojnog zasićenju, dobijene su slijedeće relacije koje povezuju sadržaje soli sa temperaturom zasićenja:

$$c_{NaCl}^{(e)} = 19.7009 - 0.1092 \cdot t + 1.3645 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$$

$$c_{NH_4Cl}^{(e)} = 10.2047 + 0.215 \cdot t + 3.3234 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$$

Rješavanjem sistema jednačina, za polazni sistem sa sadržajem soli $c_{NaCl} = 6.8\%$ i $c_{NH_4Cl} = 15.5\%$ dobijene su slijedeće vrijednosti parametara sistema u stanju dvojnog zasićenja

- pritisak 0.2589 bar
- temperatura 74.54°C
- sadržaj NaCl 12.32 % i
- sadržaj NH_4Cl 28.08 %

U narednom koraku nužno je utvrditi redoslijed, u odnosu na soli, kojim se vrši zasićavanje sistema filter tečnosti uz isparavanje dijela prisutne vode.

Za trokomponentni sistem, para-tečnost- čvrsto, u stanju istovremenog zasićenja u odnosu na obje soli ima se broj stepeni slobode sistema:

$$F = 3 + 2 - 4 = 1$$

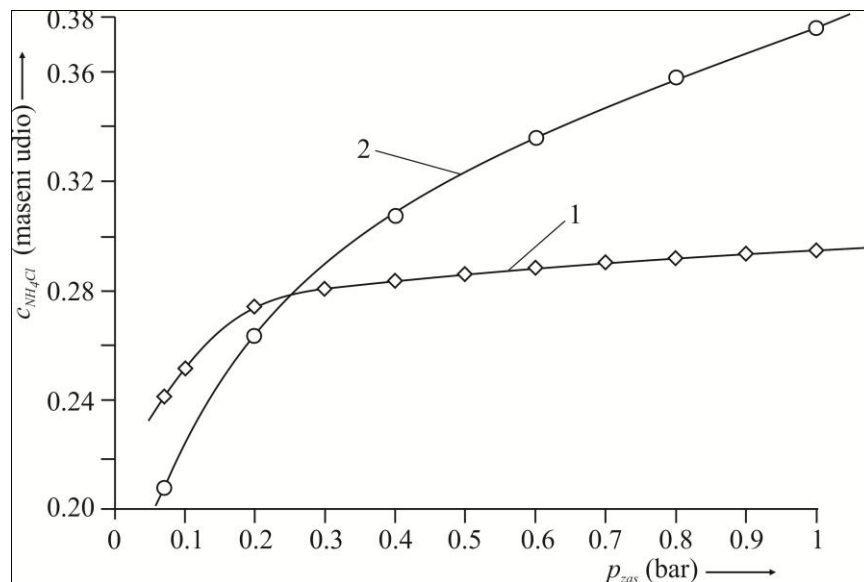
pa je stanje sistema u potpunosti određeno vrijednošću samo jedne varijable.

U Tabeli 4 navedene su izračunate vrijednosti parametri sistema, u stanju dvojnog zasićenja, pri različitim vrijednostima pritiska.

Tabela 4. Sadržaj soli u sistemu, u uslovima dvojnog zasićenja, u zavisnosti od pritiska

Pritisak zasićenja (bar)	Sadržaj NaCl (maseni udio)	Sadržaj NH ₄ Cl (maseni udio)
0.07	0.1481	0.2079
0.2	0.1277	0.2638
0.4	0.1147	0.3072
0.6	0.1074	0.3357
0.8	0.1024	0.3577
1	0.0988	0.2759

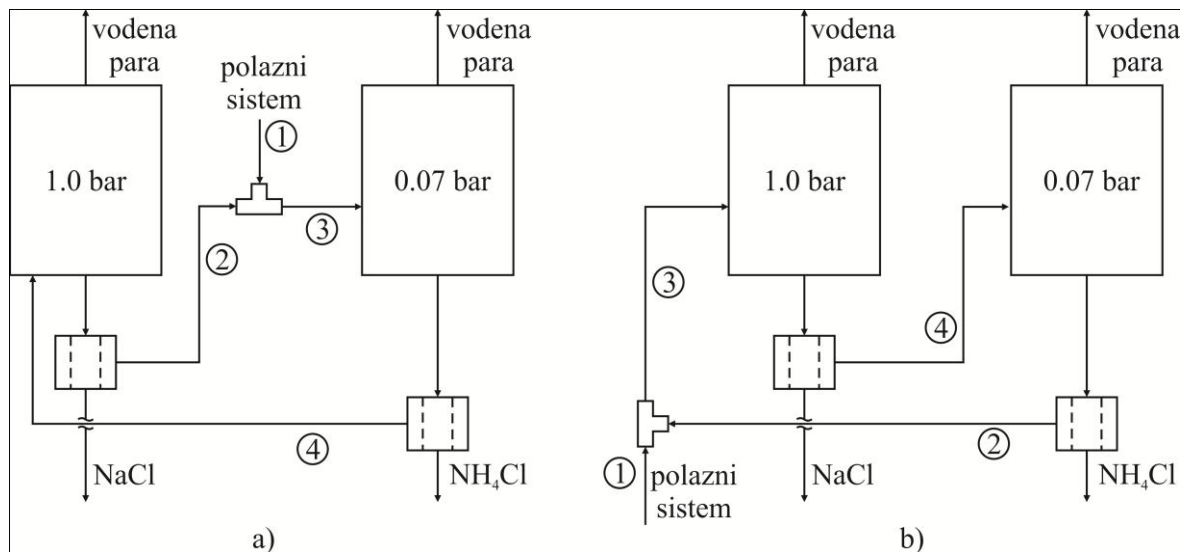
Na slici 4 predstavljeni su sadržaji amonijum hlorida u sistemu zasićenom u odnosu na jednu so (kriva 1) i u sistemu dvojnog zasićenja (kriva 2), u zavisnosti od pritiska. Iz podataka sa slike proizilazi da je do vrijednosti izobare, pri kojoj je sistem zasićen u odnosu na obje soli, sadržaj amonijum hlorida, u sistemu zasićenom u odnosu na jednu so, manji od sadržaja amonijum hlorida u sistemu dvojnog zasićenja. Navedeno, sasvim eksplicitno, upućuje na slijedeći zaključak : *filter tečnost, isparavanjem vode, u intervalu pritiska (0.1-0.2) bar postaje zasićena u odnosu na amonijum hlorid, pri pritisku 0.26 bar sistem je u stanju dvojnog zasićenja a pri pritiscima većim od 0.26 bar sistem postaje zasićen u odnosu na natrijum hlorid.*



Sl.4. Sadržaj amonijum hlorida u sistemu zasićenom u odnosu na jednu so (kriva 1) i u sistemu dvojnog zasićenja (kriva 2) u zavisnosti od pritiska zasićenja

Konceptualne strukture procesa frakcione kristalizacije

Na osnovu izvedene analize mogu se sintetizirati slijedeće konceptualne strukture procesa frakcione separacije sistema $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ (sl. 5a i 5b):



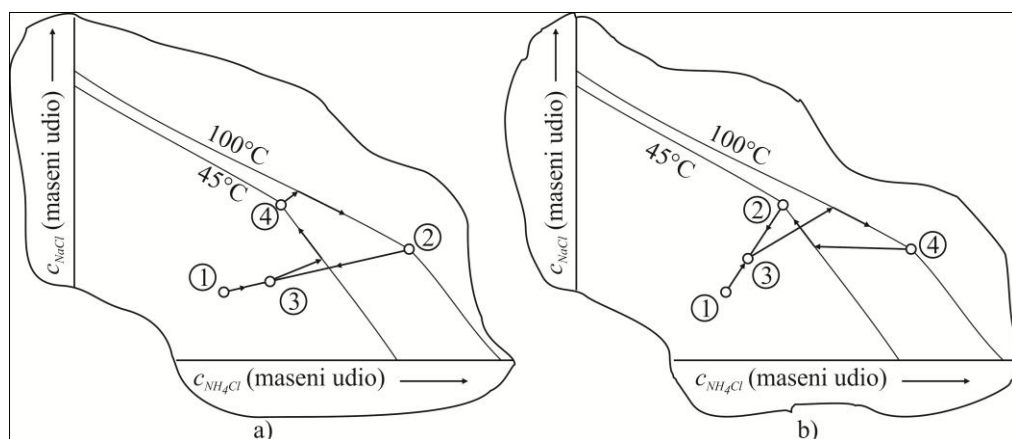
Sl.5. Strukture frakcione separacije sistema $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$

Procesne strukture, sa slika 5a i 5b, međusobno se razlikuju u mjestu uvođenja pojnog toka. U strukturi sa slike 5a pojni tok sistema se miješa sa tokom matičnog rastvora, iz podsistema za kristalizaciju natrijum hlorida, i kao miješani tok poji podsistem za kristalizaciju amonijum hlorida. U strukturi sa slike 5b pojni tok sistema se miješa sa tokom matičnog rastvora, iz podsistema za kristalizaciju amonijum hlorida, i kao miješani tok poji podsistem za kristalizaciju natrijum hlorida.

Na slici 6, sasvim kvalitativno, su predstavljeni u ravnotežnom dijagramu sistema $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ procesi frakcione separacije sistema koji se provode u strukturama sa slika 5a i 5b. Uzeto je da se kristalizacija amonijum hlorida izvodi pri 45 a natrijum hlorida pri 100°C.

U kristalizatorima se postižu stanja dvojnog zasićenja sistema za navedene izoterme. Stanja sistema, kao procesnih tokova sa slika 5a i 5b, predstavljena su identičnim numeričkim oznakama u ravnotežnim dijagramima sa slika 6a i 6b.

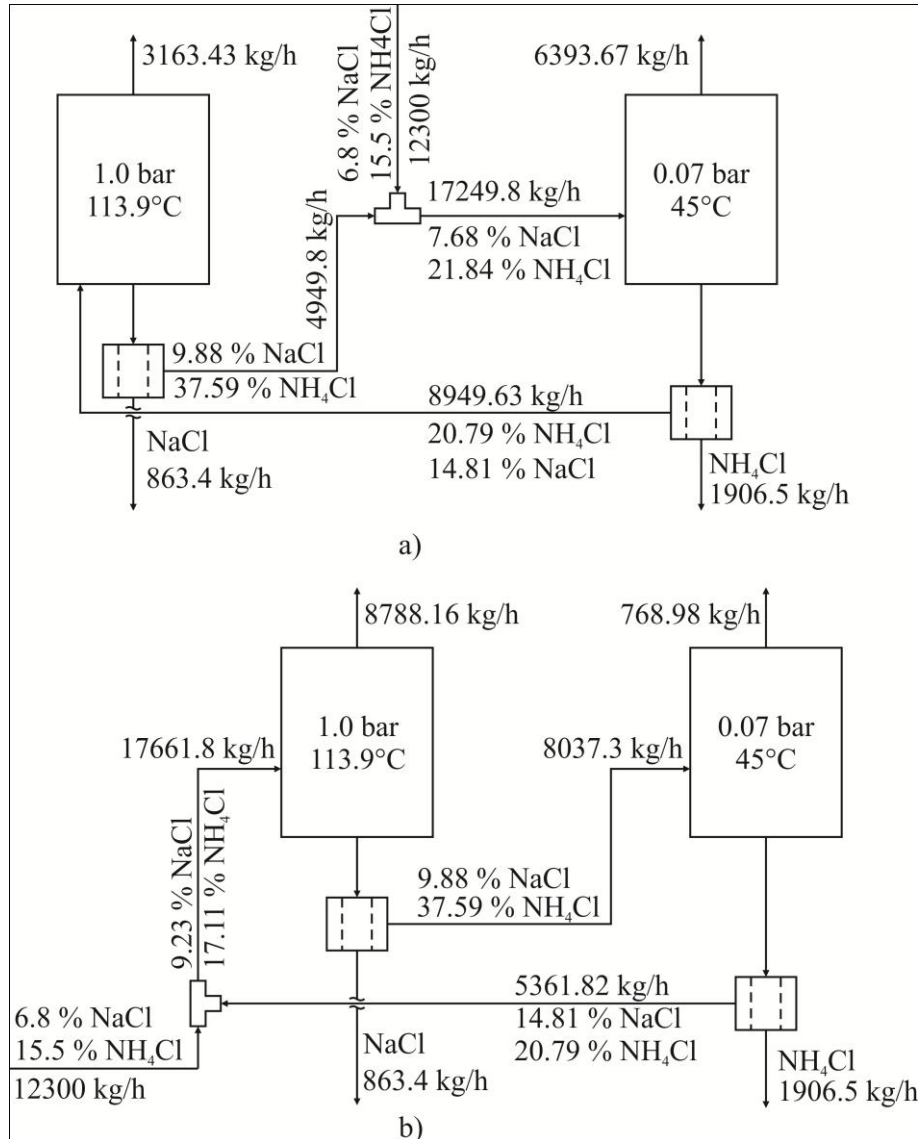
Slijedeću etapu, u sintezi procesa, sasvim logično predstavlja verifikacija kreiranih procesnih struktura.



Sl. 6. Procesni frakcione kristalizacije iz sistema $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ u ravnotežnom dijagramu

Verifikacija procesnih struktura

Verifikacija fizičke provedivosti procesa, u procesnim strukturama sa slika 5a i 5b, utvrđuje se, u prvom koraku, bilansiranjem procesa na nivou materijalnog bilansa. Tako su, na slici 7a i 7b, predstavljene vrijednosti parametara procesnih tokova, sa konceptualnih procesnih struktura, dobijeni simuliranjem materijalnog bilansa procesa frakcione separacije sistema NaCl-NH₄Cl-H₂O.



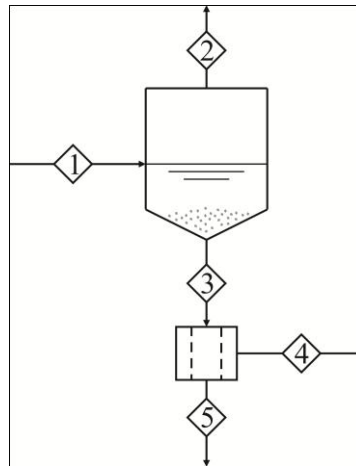
Sl. 7. Elementi materijalnog bilansa procesnih struktura frakcione kristalizacije

Za proces, čija je struktura predstavljena na slici 7a, vrijednosti protoka, svih procesnih tokova, su veće od nule što eksplicitno upućuje na fizičku provedivost procesa. Voda koja se izdvoji u procesu, kao vodena para, raspodjeljuje se između podsistema za kristalizaciju NH₄Cl i NaCl u odnosu 2:1 i budući da ovi procesi pripadaju grupi energetski intenzivnih to, u narednim fazama sinteze procesnih struktura, podatak o distribuciji isparene vode između procesnih podsistema postaje značajan sa stanovišta energetske efikasnosti ukupnog sistema. Naime, tok sekundarne pare generisan pri većem pritisku (podsistemu za kristalizaciju natrijum hlorida), može biti iskorišten kao energent za izvođenje procesa u podsistemu za kristalizaciju amonijum hlorida. Distribucija isparene vode, između procesnih podsistema, za procesnu strukturu sa slici 7b značajno je drugačija u odnosu strukturu sa slike 7a. Verifikaciju provedivosti procesa, u ovoj strukturi, samo sa stanovišta elemenata materijalnog bilansa nije, i pored istine da su vrijednosti protoka svih tokova veće od nule, moguće izvesti.

Naime, procesni tok matične otopine iz kristalizatora za natrijum hlorid, ekspandira sa atmosferskog na pritisak 0.07 bar i proces hlađenja sistema je praćen isparavanjem određene količine vode. Protok toka sekundarne pare, generisane uslijed smanjenja pritiska, je varijabla čija je vrijednost određenja elementima toplotnog bilansa hlađenja i, u krajnjem, može biti veća a i manja od količine vode koja se, u podsistemu za kristalizaciju amonijum hlorida, izdvoji po rezultatima materijalnog bilansa.

Očito, da u ovom slučaju, proces verifikacije provedivosti procesa u promatranoj strukturi zahtijeva simulaciju procesa kristalizacije uz smanjenje pritiska u sistemu.

U narednom tekstu predstavljen je matematički opis procesa pri hlađenju sistema, NaCl-NH₄Cl-H₂O, uz smanjenje pritiska. Na slici 8 predstavljena je ulazno-izlazna struktura procesa krsitalizacije smanjenjem pritiska sistemu



Sl.8. Ulazno–izlazna struktura podsistema vakuum kristalizatora

I- vakuum kristalizator; II- centrifuga

1- pojni tok kristalizatora; 2- tok generisane sekundarne pare; 3- tok produkcione suspenzije kristalizatora; 4- tok matične otopine i 5- kristalni NH₄Cl

Bilansne jednačine kristalizatora

Jednačina totalnog materijalnog bilansa

$$\bar{m}_1 = \bar{m}_2 + \bar{m}_3$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na soli

$$\bar{m}_1 \cdot c_{NaCl}^{(1)} = \bar{m}_3 \cdot c_{NaCl}^{(3)}$$

$$\bar{m}_1 \cdot c_{NH_4Cl}^{(1)} = \bar{m}_3 \cdot c_{NH_4Cl}^{(3)}$$

Jednačina toplotnog bilansa

$$h_1 + Q_{KR} = h_3 + H_2 \quad \text{odnosno}$$

$$\bar{m}_1 \cdot \hat{h}_1 + \bar{m}_3 \cdot \hat{q}_{KR}^{(NH_4Cl)} = \bar{m}_3 \cdot \hat{h}_3 + \bar{m}_2 \cdot \hat{H}_2$$

Specifična entalpija pojnog toka kristalizatora je funkcija sadržaja soli u toku i temperature toka

$$\hat{h}_1 = f(c_{NH_4Cl}^{(1)}, c_{NaCl}^{(1)}, t_{zas})$$

Specifična entalpija suspenzije je

$$\hat{h}_3 = \varepsilon_{KR} \cdot \hat{h}_5 + (1 - \varepsilon_{KR}) \cdot \hat{h}_4$$

Sadržaj kristala u produkcionom toku suspenzije kristalizatora je

$$\varepsilon_{KR} = \frac{\bar{m}_5}{\bar{m}_3}$$

Specifična entalpija toka matične otopine je

$$\hat{h}_4 = f(c_{NH_4Cl}^{(4)}, c_{NaCl}^{(4)}, t_{KR})$$

Specifična entalpija toka generisane pare je

$$\hat{H}_2 = f(p_{KR}, t_{KR})$$

Pritisak u kristalizatoru je funkcija sadržaja soli u zasićenoj otopini i temperature pa se preko aktivnosti vode u sistemu može napisati relacija

$$p_{KR} = a_w \cdot p_w^*(t_{KR})$$

Napon vodene pare p_w^* iznad vode je funkcija temperature

$$p_w^* = f(t_{KR})$$

Aktivnost vode u sistemu je složena funkcija sadržaja soli u sistemu i temperature

$$a_w = f(c_{NH_4Cl}^{(4)}, c_{NaCl}^{(4)}, t_{KR})$$

Specifična entalpija kristalnog NH_4Cl je

$$\hat{h}_7 = \bar{c}_{p,KR}^{(NH_4Cl)} \cdot t_{KR}$$

Sadržaji soli, u matičnoj otopini kristalizatora, povezani su relacijom ravnoteže u sistemu $NaCl-NH_4Cl-H_2O$

$$c_{NH_4Cl}^{(4)} = f(c_{NaCl}^{(4)}, t_{KR})$$

Bilansne jednačine centrifuge

Jednačina totalnog materijalnog bilansa

$$\bar{m}_3 = \bar{m}_4 + \bar{m}_5$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na soli

$$\bar{m}_3 \cdot c_{NaCl}^{(3)} = \bar{m}_4 \cdot c_{NaCl}^{(4)}$$

$$\bar{m}_3 \cdot c_{NH_4Cl}^{(3)} = \bar{m}_4 \cdot c_{NH_4Cl}^{(4)} + \bar{m}_5$$

U integralnom sistemu jednačina sedamnaest jednačina povezuju slijedeće varijable:

$$\bar{m}_i; \quad i=1, 2, 3, 4 \text{ i } 5$$

$$c_{NH_4Cl}^{(i)}, c_{NaCl}^{(i)}; \quad i=2, 4, 5$$

$$\hat{h}_i; \quad i=1, 2, 3, 4, 5$$

$$p_{KR}, t_{KR}, a_w, p_w^*, \varepsilon_{KR}, \bar{c}_{p,KR}^{(NH_4Cl)}, \hat{q}_{KR}^{(NH_4Cl)}, t_{zas}$$

Broj varijabli je 24 pa je broj stepeni slobode integralnog sistema jednačina

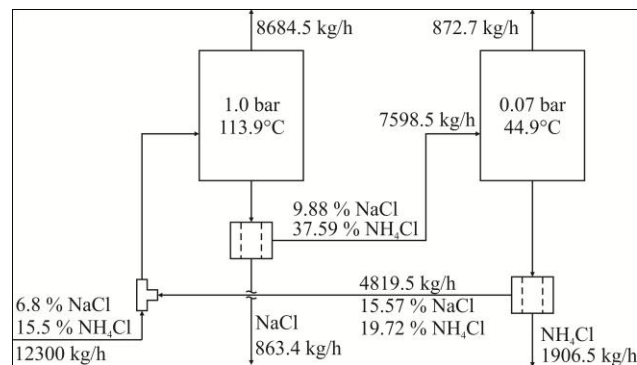
$$F = 24 - 17 = 7$$

Iz formulacije simulacijskog problema podsistema kristalizacije imaju se poznate vrijednosti za slijedeće varijable:

$$\bar{m}_1, p_{KR}, c_{NaCl}^{(1)}, c_{NH_4Cl}^{(1)}, t_{zas}, \bar{c}_{p,KR}^{(NH_4Cl)}, \hat{q}_{KR}^{(NH_4Cl)}$$

pa proizilazi da se može riješiti sistem jednačina matematičkog opisa procesa hlađenja.

Simulacijom procesa hlađenja sistema, koji je u stanju dvojnog zasićenja pri pritisku 1.0 bar, ekspanzijom na pritisak 0.07 bar dobijeni su elementi bilansa procesa koji su predstavljeni na slici 9.



Sl.9. Elementi bilansa procesne strukture sa vakuum kristalizatorom

Ako se uporede vrijednost količina isparene vode, u podsistemu za kristalizaciju amonijum hlorida, dobijena uz zadovoljne ograničenja materijalnog bilansa (769 kg/h) sa vrijednošću (872.7 kg/h) koja se realno ostvaruje u procesu proizilazi da je energetski potencijal (entalpija) pojnog toka kristalizatora, odnosno matičnog rastvora iz podsistema za kristalizaciju natrijum hlorida, veća od one koja je potrebna da bi sistem, matičnog rastvora, došao u stanje dvojnog zasićenja pri pritisku 0.07 bar.

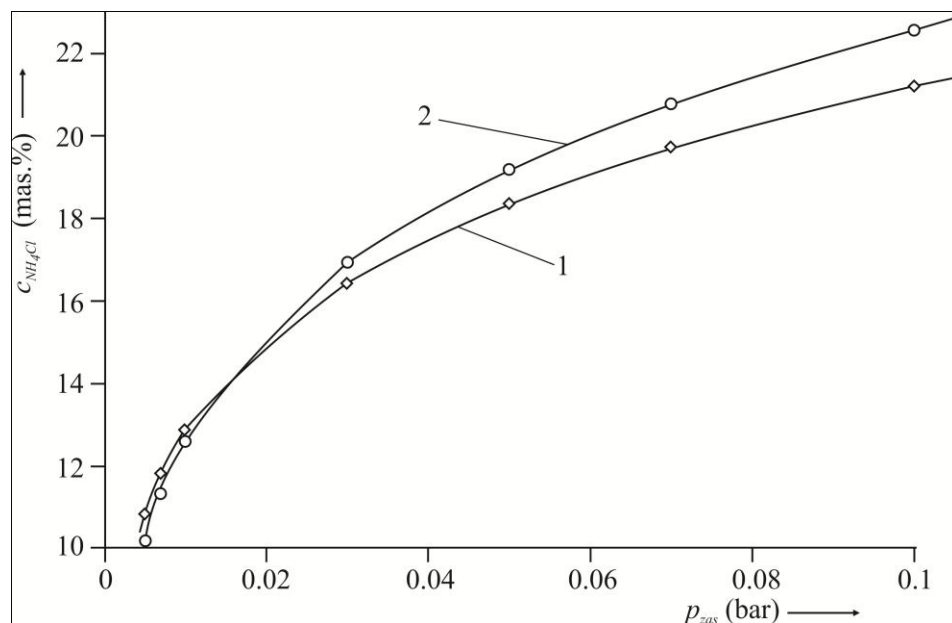
U daljem razvoju procesa, sa podsistemom vakuum kristalizacije amonijum hlorida, vezano za utvrđivanje parametara fizičke provedivost procesa dvije su mogućnosti:

- za utvrđene parametre matičnog rastvora, iz podsistema za kristalizaciju NaCl, traži se područje pritiska, u vakuum kristalizatoru za NH_4Cl , u kome je sistem u području kristalizacije NH_4Cl i
- za utvrđene parametre matičnog rastvora, iz vakuum kristalizatora za NH_4Cl , određuje se vrijednost pritiska pri kojoj treba provoditi proces izotermske kristalizacije u podsistemu NaCl

Kako se, u industrijskim uslovima izvođenja vakuum kristalizacionih procesa, mogu ostvariti relativno niske vrijednosti pritiska/temperatura (0.005 bar/0°C) to su simulirani elementi bilansa procesa za interval pritiska 0.005-0.1 bar u cilju utvrđivanja fizičke provedivosti procesa sa vakuum kristalizacijom.

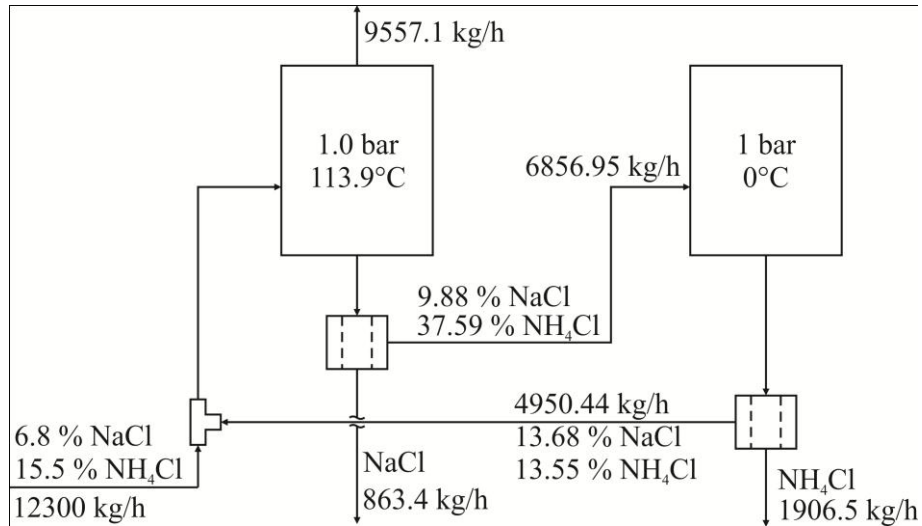
Na slici 10 predstavljene su zavisnosti sadržaja amonijum hlorida (kriva 1) u matičnom rastvoru kristalizatora i sadržaja amonijum hlorida u matičnom rastvoru za uslove dvojnog zasićenja (kriva2) u zavisnosti od pritiska u vakuum kristalizatoru.

Fizički provediv proces kristalizacije je pri sadržaju amonijum hlorida, u matičnom rastvoru kristalizatora, koji je veći ili, u graničnom slučaju jednak, sadržaju amonijum hlorida za uslove dvojnog zasićenja sistema. Iz podataka sa slike 10 proizilazi da je, pri pritisku u podsistemu kristalizacije NaCl od 1.0 bar, fizički provediv proces vakuum kristalizacije, u podsistemu za kristalizaciju NH_4Cl , pri pritiscima manjim od 0.02 bar.



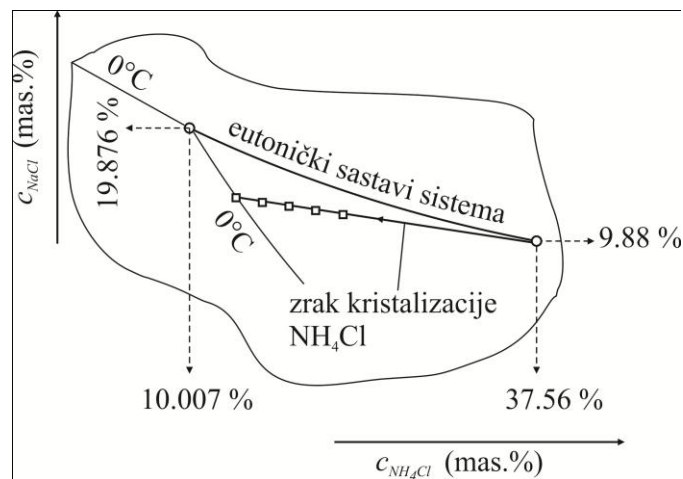
Sl.10. Distribucija sadržaja NH_4Cl u matičnom rastvoru kristalizatora i matičnom rastvoru pri dvojnog zasićenju

Dalja derivacija, u kreaciji, procesnih struktura izvedena je u smislu izvođenja procesa kristalizacije amonijum hlorida u kristalizatoru hlađenom preko izmjenjivačke površine. U ovom procesu se, sva voda iz sistema, izdvoji u podsistemu za kristalizaciju natrijum hlorida. Na slici 11 predstavljeni su elementi bilansa procesnog sistema za slučaj hlađenja, matičnog rastvora iz podsistema za NaCl, na 0°C.



Sl.11. Elementi bilansa strukture sa kristalizatorom hlađenim preko izmjenjivačke površine

Fizička provedivost ovog procesa proizilazi iz podataka sa slike12 na kojoj je predstavljen proces hlađenja sistema NaCl-NH₄Cl-H₂O, u kristalizatoru sa izmjenjivačkom površinom, za različite temperature hlađenja sistema. Iz slike 12 proizilazi da se, u čitavom temperaturnom intervalu, imaju sastavi matičnog rastvora koji su u području kristalizacije amonijumhlorida.



Sl.12. Uz fizičku verifikaciju procesa sa kristalizatorom hlađenim preko izmjenjivačke površine

Dalja istraživanja, vezana za sintezu i analizu predmetnog procesa, logično treba usmjeriti ka kreaciji, sa stanovišta utvrđenog kriterija, optimalne procesne strukture

Zaključak

Primjenom sistemskog pristupa sintezi i analizi procesa frakcione kristalizacije soli, iz trokomponentnih elektrolitičkih sistema, razvijena je metodologija utvrđivanja, na konceptualnoj ravni, fizički propvedivih procesa potpune separacije sistema.

Primjenom razvijene metodologije na separaciju realnog sistema filter tečnosti, iz procesa produkcije sode po Solvay- u, utvrđeno je da se u intervalu pritisaka, uobičajenih za izvođenje vakuum i izotemske kristalizacije, ostvaruju zasićenja kako, u odnosu na svaku od soli, tako u u odnosu na obje soli istovremeno. Navedena istina determinirala je dvije konceptualno različite strukture procesa frakcione kristalizacije:

- a) struktura u koju ulaze podsistemi izotemske kristalizacije amonijum hlorida (izobara 0.1 bar) i izotemske kristalizacije natrijum hlorida (izobara 1.0 bar) i
- b) struktura sa podsistemom izotemske kristalizacije natrijum hlorida i podsistemom vakuum ili kristalizacije hlađenjem amonijum hlorida, preko razmjenjivačke površine

Kao logična faza, u narednim istraživanjima, nameće se kompleks zadataka vezanih za parametarsku i strukturnu optimizaciju kreiranih konceptualnih procesa.

Literatura

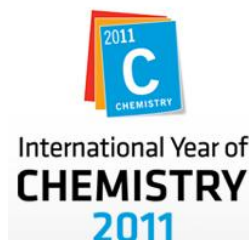
1. Fitch, B. How to Design Fractional Crystallization Processes, *Ind. Eng. Chem.* 1970, 62, 6.
2. Rossiter, A. P., Douglas, J. M. Design and Optimisation of Solids Processes Part I-A Hierarchical Decision Procedure for Process Synthesis of solids System. *Chem. Eng. Res. Des.*, 1986, 67, 175-183.
3. Rossiter, A. P., Douglas, J. M. Part 2 - Optimisation of Crystalliser, Centrifuge and Dryer Systems, *Chem. Eng. Res. Des.*, 1986, 64, 184 -190.
4. Rossiter, A. P., Part 3 - Optimisation of Crystalline salt. Plant Using a Novel Procedure *Chem. Eng. Res. Des.*, 1986, 64, 191-195.
5. Cisternas, L. A., Rudd, D. F. Process Design for Fractional Crystallization from Solution. *Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 1993- 2005
6. Thomsen, K., Gani, R. and Rasmussen, P. Synthesis and Analysis of Processes with Electrolyte Mixtures, *Computers. Chem. Engng*, 1995, 19, 527-532.
7. Thomsen, K., Rasmussen, P., Gani, R. Simulation and Optimization of Fractional Crystallization Processes, *Chemical Engineering Science*, 1988, 53, 8, 1551-1564.
8. Rant, R. *Die Erzeugung von Soda nach dem Solvay Verfahren*, Sarajevo, 1968.
9. *Справочник по растворимости солевых систем*, Том I-1 и I-2, «Химия», 1975.
10. Ривкин, С. Л., Александров, А. А. *Термодинамические свойства воды и водяного пара*, «Энергия», 1975.
11. Зайцев, И. Д. *Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ*, "Химия", Москва, 1988.



CELEBRATING IYC2011: ROOTS OF MISFORTUNE

Svetomir Hadzi Jordanov, *shj@tmf.ukim.edu.mk*

Faculty of Technology and Metallurgy, UKIM, Skopje, R. of Macedonia



1. Introduction

"The UN General Assembly has designated 2011 as the International Year of Chemistry 2011 (IYC 2011) on July 6th 2009. IUPAC, EuCheMS, ACS and many others are co-organizers.

The IYC 2011 is a worldwide celebration of the achievements of chemistry and its contributions to the well-being of humankind. Under the unifying theme "Chemistry—our life, our future," IYC 2011 will offer a range of interactive, entertaining, and educational activities for all ages. The Year of Chemistry is intended to reach across the globe, with opportunities for public participation at the local, regional, and national level.

Objectives of the manifestation are:

- Increase the public appreciation of chemistry in meeting world needs
- Increase interest of young people in chemistry
- Generate enthusiasm for the creative future of chemistry
- Celebrate the 100th anniversary of the Mme. Curie Nobel Prize and the 100th anniversary of the founding of the International Association of Chemical Societies."

(Based on the content of *www IYC2011*)

Frankly speaking, the IYC 2011 is intended to remind the forgetful and ungrateful on the merits of chemistry for the quality of contemporary lifestyle. Next is to correct somehow the widespread notion of chemistry as a dirty and smelly item. Other (hidden) goals are: to increase the interest for studying chemistry, chemical engineering and related subjects; to rebuild the image of chemistry as a central, useful and highly prized science and business. One has to admit that all of these objectives are proper and justified.

But, celebrating the year of chemistry we must acknowledge the misconduct of chemists and chemistry done in the past, that have resulted in a number of sins, as, e.g., enormous pollution, deterioration, exhaustion, spoiling, and eutrophication etc. of practically all of the nature's resources.

Thus, occasions like this are proper to review the past and to compare the highlights and the drawbacks of chemistry achievements.

2. Golden Age of Chemistry

It is really not easy to decide what part of Chemistry's past deserves to be glorified as the *Golden Age of Chemistry*.

Is it the Ancient (primitive but creative), the Medieval (utopist and mystic, but period of restless labor, Alchemy), the Modern Age (when secrets of matter's nature were understood), or the 20th Century with its numerous achievements?

I am undoubtedly convinced that the first half of 20th Century deserves the Golden name. This is the period when practical discoveries in Chemistry boomed as never before and brought the Mankind to an enormous well-being.

Let summarize the past in few words.

In 18th and 19th Century as a result of work of Boyle, Dalton, Lavoisier, Mendeleev and many others, the fundamental principles of chemistry were understood. Then the turn comes of applied aspects of chemistry. Bulk and cheap chemicals were produced that are used for satisfying human's basic needs, as food, water, cloths, health, travel, fun etc. In other words, 'trivial' items like sodium carbonate, synthetic dyes, refined sugar, clean water, and similar precursors of commodity intended chemicals were produced. Names of the inventors of these processes (Leblanc, Perkin, Rillieux and Frankland) remained deeply engraved in the history of Industrial Chemistry.

The score of the new, 20th Century, was far more impressive. It started with brilliant 'nitrogen fixation' of Fritz Haber and Karl Bosch that for the first time enabled production of fertilizer from air (N₂) and water (H₂) components, i.e. from the most abundant raw-materials on the Earth. As a result crop started to be harvested as never before and in a span of 100 years human population practically quadrupled.

After the World War I (or *War of Chemistry*) the number and the impact of new discoveries blossomed further. That was really a golden age because everything that was imagined or desirable in no time was created by ingenious chemists and immediately produced by fast expanding giants of chemical industry.

So, Tomas Midgley, without any formal chemical education, did discover two extraordinary novelties: antiknock additive in gasoline (tetraethyl lead, Pb(C₂H₅)₄), and cooling agents for refrigeration (freons, CFCs).

Wallace Carothers did invent nylon and opened the era of synthetic petroleum-based polymers.

Paul Herman Mueller synthesized DDT and 'saved the human population of malaria and other diseases'.

Many other chemical innovations that improved the quality of life to the top heights were added to this golden list, as e.g., catalytic petrol cracking, prontosil, insulin, etc.

But, in a hurry to jump higher, reach further and - increase the profit, flying on the wave of success our former colleagues disregarded some details that instead of insignificant ('peace of cake'), later appeared to be of crucial importance for many aspects, including the ultimate and the most important - the life on Planet.

3. Uphill turns to downhill

Within a span of half a century or less, it appeared that many of the glorified 'golden' discoveries are not so shiny. So, even those nitrogen compounds based on Haber-Bosch's synthesis of ammonia that are non-destructive, possess a hidden drawback: fertilizers washed out of the soil did accumulate in the vast bodies of water (Adriatic Sea, Black Sea, Baltic Sea etc), deoxygenated them and endangered the aquatic life.

Both of Midgley's 'golden' products are now expelled from use: *tetraethyl lead* is blamed for spreading millions of tonnes of poisonous heavy metal (lead) through the atmosphere to the soil all over the World, while chlorofluorocarbons (freons) are expelled due to their harmful effect on Earth's ozone layer.

Carothers' nylon and many other polymers are now-a-days also regarded more realistically: they possess a number of extraordinary properties, but they suffer of non-degradability and other environmentally odd properties.

DDT's story is very instructive and important for the aim of this presentation and is in more details presented further.

4. Case Study of DDT

Another 'tailor made' chemical product that in no time experienced the glory and blame is the insecticide DDT, launched in 1939 and worldwide accepted as 'final solution' for plant protection and pest control. It was badly needed because the previously used natural insecticides (as pyrethrum, rotenone, nicotine, ...) were deficient, expensive and light and heat sensitive, while then available synthetic ones (as Pb-arsenate) were – nonselective poisons! The timing of discovery (1939) coincides with the beginning of World War II, when massive military campaigns took place in West Pacific islands and other regions where insect-borne malaria, typhus, etc. are endemic diseases.

Paul Henry Müller, a Swiss chemist in 4 years research identified that the compound dichlorodiphenyltrichloroethane fulfils all the programmed characteristics. It is inexpensive, toxic to insects but not to mammals, it acts rapidly and is without irritating odor. Its long-time chemical stability was at that time regarded as advantage. (Nobody did pay attention to the facts that it kills harmful but also beneficial insects, and that it persists for decades in the environment).

DDT saved some five million of lives only in the year 1940, by preventing insect borne diseases as typhus, malaria, lice, plague, fever, etc. In the extreme excitement, it was called 'God-Given Substance' and its performance was compared to the one of penicillin. In 1948 its inventor was given the Noble Prize in Physiology or Medicine.

DDT launched the industry of synthetic pesticides. In the same time it provoked formation of Environmental movement.

But, instead of being targeted only for deadly epidemics or malarial regions, in a foolish expectation that pests could be permanently eradicated, it was used on anything that crawled, jumped or flew. And so on, in course of 25 years!

It took time to realize the real nature of DDT. It started with the knowledge that DDT accumulates in mammals and even enters in their milk. Later on it was connected with a

number of damages in animals, birds etc. Disappointing was the result that after prolonged exposure insects could develop resistance to DDT. Finally it was Rachel Carson and her bestseller *Silent Spring*, that in 1962 summarized the harm and started the end of usage of DDT (in developed countries). Since 1970s DDT started to be banned in many countries.

Together with some other compounds (as Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, Heptachlor, Toxaphene, Mirex, HCBenzene, PCBs, Dioxines, Difuranes), DDT forms the group of **Persistent Organic Pollutants**, that is under strict control and limitation according to the Stockholm Convention.

Today DDT is still in use in some African and Asian countries, where malaria and similar insect borne diseases do persist. But now it is used in extremely controlled quantities and sound application way.

The final act of DDT drama is running now!

In 2010, the author of this text witnessed (and took part) in eliminating the obsolete waste accumulated over decades in laboratories in charge of public health in the R. of Macedonia. DDT was dominant part of the stock pile. Some 4 tons, packed in (1) cardboard barrels, attacked and damaged by the humidity in the improvised underground shelter and (2) galvanized steel drums and containers, seriously rusted or even perforated and deformed. Only one or two of these containers were labeled with readable tags. The following text was somehow recognized from the label in best condition:

LOUSE POWDER Contains DDT (10%) and Talk (90%) Re. U.S. Patent No.22,700 Manufactured and Packed by McCORMICK & COMPANY, INC. BALTIMORE MD Made in U.S.A.

The insecticide was distributed by **UNRRA**, the *United Nations Relief and Rehabilitation Administration*. Organization that in the years of WWII (1943-1947) delivered food and medicine to some European countries, including Yugoslavia.

No matter that the DDT suffered decomposition during the past half a century, it was still active and the pile had been considered as hazardous waste. DDT was properly repacked in safe plastic barrels, transported according to the international rules and delivered for incineration to Basel, Switzerland, the place when DDT started its worldwide career 70 years ago! The cost of this remediation was covered from international sources (donation).

The loop was finally closed.

5. Case Study of HCH

As alternative to DDT another synthetic insecticide, hexachlorocyclohexane, HCH, appeared. Another cycle of thoughtless usage of compound that poses risk to human health and environmental did start.

HCH is an organochlorine pesticide, colorless, crystalline, with faint or no smell. It is more toxic to insects than DDT; stable to light, high temperatures and acids; hydrolyzes at high

pH. Degrades very slowly by microbial action; it is more water-soluble and volatile than other chlorinated organics.

It is used since 1950s.

HCH isomers, ingested through vegetables, meat, water or breastfeeding or absorbed from the air near factories bioaccumulate. They cause liver carcinoma, atrophy of testes, malformation in newborns and lower blood androgen level, etc. They eliminate from body fairly rapid.

HCH (1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane)* was produced in OHIS, organic chemical plant in Skopje for some 13 years, starting in mid 1960, and ending in the late 1970s. The production of HCH was stopped worldwide after it was recognized how harmful is the impact of organic insecticides upon the total environment – man, animals and fowl, soil inhabiting microflora and microfauna and all forms of aquatic life. The effects of these insecticides upon population of beneficial insects was as well critically assessed.

Out of 5 HCH isomers produced by batch synthesis only the γ -isomer was used for formulation of the insecticide *Lindane*, while the rest of isomers were only a ballast byproduct. Unfortunately, the purchased technology (State-of-the-Art of the 1950s) had a poor yield – as much as 86 to 88 percent of the produced HCH batch were of inactive isomers. After extraction of γ -isomer, the rest of the product mixture was either decomposed to trichlorobenzene and hydrochloric acid, or simply – dumped out. After an emerging pile of dangerous and odorous HCH byproducts was accumulated, a concrete pool was constructed in the vicinity of HCH-production unit. The pool was filled up with some 30.000 tons of HCH waste. On top of the waste a cover of soil thick about one meter was compacted. It was thought that on that way the hazardous waste is safely (at least temporary) isolated.

The knowledge that a vast amount of hazardous waste is unsafely disposed for almost 30 years had risen awareness in both administrative structure and the public. The pressure finally resulted in field and laboratory investigations that confirmed that leakage took part for long period on. HCH and products of its degradation were found in soil and groundwater.

Since that knowledge a number of activities (i.e. internationally funded projects) were undertaken in an attempt to find proper and financially feasible remediation solution. The problem was further complicated because the extent of contamination was spread around and under the HCH dumpsite and reached some 150.000 cubic meters (waste + soil) and undefined volume of groundwater.

In order to remediate completely the contaminated site in 2010 following steps were proposed:

1. Removal and treatment of primary contamination sources (HCH dumps and overlying soil),
2. Demolition of contaminated buildings and treatment of hazardous materials,
3. Removal of surface soil layer (to a depth of 1 m) and soil remediation up to safe residuals level,

* or γ -benzenehexachloride (γ -BHC), was after the World War II one of the two insecticides with the largest volume of production, next to DDT.

4. Excavation of deeper soil sections (where contaminant did penetrate) and soil treatment,
5. Pumping and treatment of contaminated groundwater.

No wonder that the estimated remediation costs are as high as 50-60 million euros.

Cheaper is the alternative to remove, pack, transport and dispose underground the waste and soil (abroad, in stable and approved disposal site – former salt mine). It reaches 10-12 million euros, but is not as complete as the former one. The problem is that even this amount is far above the possibilities of the country. Probably the waste burden will continue to exist for long period.

6. Conclusion

The role of chemistry and chemical engineering in creating a better living of the Mankind in the post-industrial revolution period is without any doubt extraordinarily positive. Chemists, chemical engineers and experts in other related branches did achieve improvements in all aspects of human living, as e.g. energy and transportation, information and communication, health and medicine, food and agriculture, etc, just bringing the standard of life to the unprecedented heights. This statement is true and justified by different criteria.

The numerous highlights and achievements in practically all fields of human civilization could not counter-balance the harms made unintentionally, but yet not justified. One by one the odd side-effects of the glorified discoveries were soon or latter recognized and corrective steps against them taken. So, the use of some products was banned or largely substituted (as, e.g. DDT, leaded gasoline, CFCs, HCH). The standard of living based on exhaustive use of chemicals and their products continued to be maintained, but without these harmful agents. The mankind is in a mood to get rid of its addiction on chemicals. The course of such 'cleaning' is comparable with the one of healing the addiction of narcotics usage. The ambitious goal is to achieve chemistry-free life still, but with quality equal or even better than in the best period of *Improved by Chemistry lifestyle*^{*}.

As a result of such concept, modern man prefers 'chemistry-free' products, as e.g. medicaments made of natural products, 'organic' food, natural water, natural fibers and dyes, and many other commodities.

But let us not have illusions: we are still deep in the hands of chemistry. Yes, we do gradually eliminate some of adverse chemicals, but in no case all of them. Next to the existing ones, we continually add new chemistry-based commodities (discovered and then launched without long and complete enough testing). The risk of postponed identification of product's harmfulness, similar to the listed in this study, continues to exist - despite of permanently tightened legislative and efforts of the academic community to recognize and prevent such adventures. Probably this is the price of modern living.

Do not accept this conclusion as counteracting to the noble idea of the International Community that celebrates the IYC2011 all over the world. It gives only an objective image of the merits of chemistry now and in future. Chemistry was and continues to be as stated in the unifying theme "Chemistry — our life, our future".

^{*} In 1930s the motto of one of the World biggest chemical companies (DuPont) was: *Better things for better Living through Chemistry!*

References:

1. *www IYC2011*
2. *www Chemistry in your life*
3. Richard Morris, *The Last Sorcerers: The path from Alchemy to the Periodic Table*, The Joseph Henry Press, Washington D.C., 2003
4. Adrian Kinnane, *DuPont: From the Banks of the Brandywine to Miracles of Science*, E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, 2002
5. Sharon Bertsch McGrayne, *Prometheans in the Lab: Chemistry in the making of the modern World*, McGraw-Hill, N.Y., 2001
6. *OHIS site Remediation Project - Conceptual design*, D'Appolonia's Report, Genova, Italy, May 2010.
7. *Remediation of the HCH Waste Dumps and HCH-Contaminated Soil*, Feasibility Study, ENACON, s.r.o., Prague, 2008,
8. Development of Remediation Plans with Financial Requirements for Elimination of Industrial Hotspots (EUROPEAID/123674/D/SER/MK), Feasibility Study OHIS, Eptisa, Spain, 2007,
9. S. Hadzi Jordanov, *How to Remediate Pollution with mercury and hexachloro-cyclohexane residues in a chemical plant*, in *Methods and Techniques for Cleaning-up Contaminated Sites*, **Springer**, Dordrecht, Nederland, 2008, pp. 103 – 120.



ZERO EMISSIONS CONCEPT

KONCEPT NULTE EMISIJE

Zoltan Zavargo¹, Aleksandar Jokić²

^{1,2}Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet
University of Novi Sad, Faculty of Technology

Abstract

While proposed concepts to minimize, reuse and recycle wastes have generally, not solved the negative effects on environment, zero emissions concepts have arisen. The term Zero Emissions attracted special attention, as it is easily comprehensible and does not require translations. This concept is drawing mounting interest all around the world. In the recent years since the amount of waste generated is increasing, the demand of energy is pressed, and availability of natural resources is limited, the use of waste has become one of the main field of interest for researchers. This concept foreseen input streams to an industrial complex being used in the final products or converted into value added inputs for other industries or processes. It implies the optimization throughout an integrated system of processes and requires the industries to redesign manufacturing processes to resourcefully use both raw material within the process and waste towards the aim of sustainability. That implies exploitation of waste that can be brought to at sustainable levels in closed circle processes, ideally, the integrated process produces no wastes. Waste can be a resource if it is put in the right place.

Izvod

U vreme kada predloženi koncepti za smanjivanje, ponovno korišćenje i recikliranje otpada generalno nisu dali očekivane efekte na smanjivanje negativnih efekata na životnu sredinu, pojavljuje se koncept nulte emisije. Termin nulte emisije privukao je posebnu pažnju, lako je razumljiv i ne zahteva prevod. Ovaj koncept privlači povećano interesovanje širom sveta. Imajući u vidu da je poslednjih nekoliko godina količina otpada u porastu, potražnja za energijom sve veća a raspoloživi prirodni resursi su ograničeni, korišćenje otpada je postala jedna od glavnih oblasti od interesa za istraživača. Predloženi koncept je predviđa input tokove u industrijskog kompleksa koristći ih za finalne proizvode, ili kao dodatne vrednosti za druge industrije ili procese. Koncept podrazumeva optimizaciju integrisanog sistem procesa i zahteva industrije sa redizajniranim procesom proizvodnje uz korišćenja za resurse kako sirovina u procesu tako otpada u cilju održivosti. Ovo podrazumeva korišćenje otpada koji mogu da budu dovedeni na nivo održivosti u zatvorenom krugu procesima. Idealno, integrisani proces ne proizvodi otpad. Otpad može da bude resurs ako se stavi na pravo mesto.

INTRODUCTION

Historically control and reduction of emissions from industrial pollution sources have gone through three phases. The first was end-of-pipe pollution control technologies able to process wastes and emissions after they had been created i.e. use of pollution control technologies to treat process wastes. The second was the cleaner production concept aimed at redesign of processes and products in such way that fewer emissions are produced in the first place. The next third phase in the evolution in the control and reduction of emissions is the zero emissions concept that has aim to maximize resource productivity and to increase eco-efficiency simultaneously eliminating wastes or pollution linked with given products.

When applying the cleaner production concept the necessary modifications of process units must lead to a grouping and close networking of industries, as proposed by zero emissions. Both the cleaner production and zero emissions concepts will require industries to re-engineer their manufacturing systems so that they can fully utilise the resources within the industries and industry networks. Cleaner production can be understood as a transit phase towards zero emissions. The concept of zero emissions proposes to shift the industrial production away from the conventional linear model, in which raw materials end up as wastes in the end. Instead, zero emissions foreseen all industrial inputs being used in final products or converted into inputs for other industries or processes. Comparable to the functioning of natural ecological system, the industry as a whole is expected to dispose nothing to the environment [1].

On the other hand zero emissions concept requires a shift in society as a whole. It is widely acknowledged that production and consumption are tightly tangled activities. Thus, implementation of zero emissions concept requires consideration of the larger public systems within which industrial activities take place. Achieving zero emissions at a community level includes addressing urban and regional planning, consumption patterns, energy conservation, upstream industrial clustering, the reuse and recycling of products, and the interactions of these activities with the local industrial production base.

In 1997, a more holistic research meta-project was started by the Japanese universities, exploring areas where the ecological restructuring of entire communities might be achieved through changes in lifestyles, consumption and production patterns. Industrial process zero emissions, networking of different industries for the improved utilisation of resources, and community-based designing of complete material cycles were the three components of these research projects [2].

As of an environmental perspective, the elimination of waste represents the ultimate solution to pollution problems that threaten ecosystems at global, national and local levels, full use of raw materials, accompanied by a shift towards renewable sources, means that utilisation of the Earth's resources can be brought back to sustainable levels. From business point of view, zero emissions can mean greater competitiveness and represents a continuation of its inevitable drive towards efficiency, the productivity of raw materials producing more from less. Zero Emissions can therefore be understood as a new standard of efficiency and integration [3].

ZERO EMISSIONS CONCEPT

A method towards a zero emissions industrial ecosystem is established having three basic steps. The methodology starts with analyzing the material and energy flows that run through the industrial systems and partly end up in wastes, followed by analyzing various possibilities to prevent the generation of wastes in the second step. The third step concentrates on identifying, analyzing and designing potential offsite recovery and reuse options. It also entails the

identification of remaining wastes in this step to treat follow a reasonable method toward zero emissions [4].

Analyzing material and energy flows: is important for an identification of sources of by products/waste, excessive materials, and energy consumption in the production. This analysis concentrates to determine the type as well as amount of by products, waste, materials, and energy used in the production units. It is started by going through the whole production process to obtain an overview on where inputs are processed and where by products or waste are generated. Materials and energy balances for input-output is also done in this step. Material and energy balance contributes to the understanding of the relative importance of different causes of waste generation, energy consumption as well as the costs used in the production.

The possibilities to prevent waste: this step is based on the step of analyzing material and energy flow. It implies that data analyzed can be used for appropriate possibilities to prevent and minimize waste generation. Waste prevention concentrated at preventing wastes from being generated. Waste minimization aims at dealing with minimizing waste that have been generated by a producer based on the information of the quantity, characteristics, waste handling methods, etc. Depending on the specific process circumstances and the socio-economic conditions several alternatives for prevention and minimization of waste generation are usually combined to come to an optimum set of option for waste prevention. The assessment of individual and combinations of options should result in an integration of various alternatives into a practical and feasible model. The feasible options are often selected based on criteria of environmental regulations and issues, available technology, product quality, economic efficiency, etc.

Identifying, analyzing and designing potential offsite recovery and reuse options: reusing, recycling, and recovery by products are considered in this step. By products will be reused as process inputs for the other processes to reach the aim of 'zero waste'. Waste treatment will also be done in this step of course. The treatment certainly depends on characteristics and the amount of waste, environmental standards or pollution reduction requirements, available treatment technologies, etc.

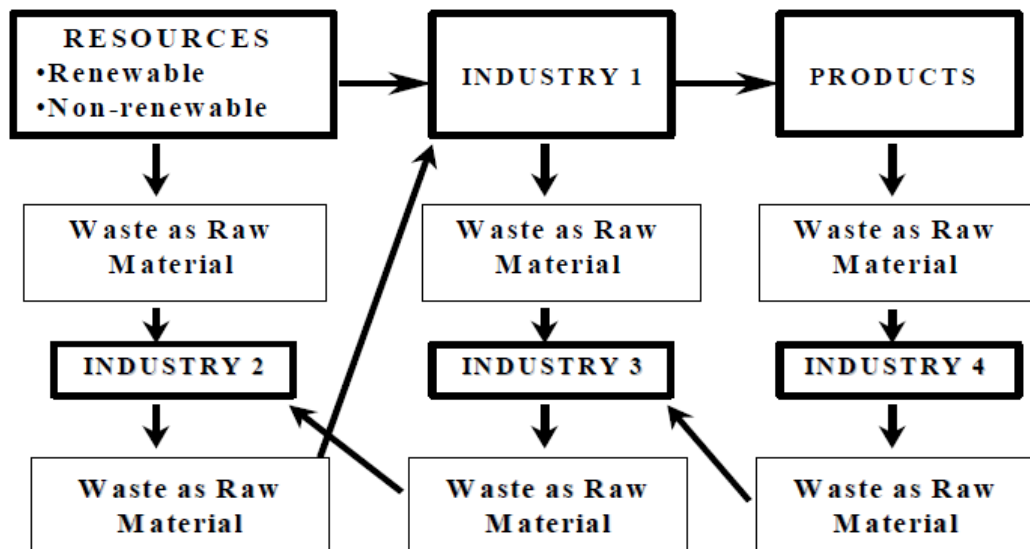


Figure 1. Zero Emissions industrial cluster

The target "no waste" and eco-efficiency demand to use integrate industrial cluster approach. In this cluster waste output from one industry becomes an input for another (Fig.1). Zero emissions industrial cluster imitates the Nature, and in principle eliminates waste targeting near zero emissions. According to this simplest sequential connection example of different industries this would complete the clustering of N industries, at least temporarily. However, the representation

could be much complicated and we should operate with a large net of industries. Analysis of technologies connection in cluster reveals interesting "lock-in" phenomena. The next and unsolved question relates to the size of industrial cluster, technological flexibility and possible technological "lockin", which could act as a barrier for technological change. In large scale cluster with many components the interconnection among various processes and technologies would increase, while technological flexibility in technologies dynamics would be diminished. So, clustering will decrease possibility of technological change. May be this limiting factor determines the cluster size. In any case we will start with relatively small and simple clusters. In some cases only one separate technique could act as a limiting bottleneck. Such situation could allow improving technology with minimal costs [4].

ZERO EMISSIONS SYSTEMS IN FOOD PROCESSING INDUSTRY

The food processing industry is part of an interlinked group of sectors. It plays an important role in the economic development of every country. However, a strongly growing food processing industry greatly magnifies the problems of waste management, pushing the management of waste as well as pollution to the forefront of environmental challenges.

The food processing industry requires agricultural raw materials; derived primarily from crops, plants, and fresh fruits; as process input materials. Output for those processes are food products and huge amounts of waste (solid, gas and liquid). Unfortunately the amount of waste could be a serious environmental pollution sources regarding sanitary environmental issues.

If waste treatment and waste management methods have not been applied thoroughly, the negative effects on the environment and human will be very serious, especially the negative effects of odors, leachate, and spreading of pathogens at open-landfill sites. This waste amount, however, has a great potential for the generation of gaseous energy carriers. It can serve as input material for fermentation in anaerobic digestion. Moreover fermentation technology which can be applied in zero emissions concept is not difficult to conduct. Digesters are already widely established. This means that the application of zero emissions techniques in the food industry will be possible; it is a promising path to adapt to issues environmentally friendly through alternative usage of fossil fuels, the use of chemical fertilizers, reduction of greenhouse effect gases, and minimize waste.

The plantation in food industry core business utilizes maximum 10% of biomass and only few its components (for example, sugar cane juice, oil from oil palm, fibers from sisal, pineapple fruits, coffee, etc.). The loss of materials and biochemicals is the loss of value and diversity. A total conversion of plantation and agricultural waste materials into value added biochemicals like sugars, vitamins, citric acid, furfural, lipids, waxes, xylitol, medicals and many other products means applying a strategy of replacing petroleum products with biochemicals from biomass and it should facilitate an indirect biodiversity conservation. It has been shown that the substitution of petroleum refinery with biorefinery modifies 3R approach (reduce, reuse, recycle) to 4R approach (replace, reduce, reuse, recycle). Biorefinery separates the plant biomass, so called lignocellulosic materials, into building blocks - phenols and sugars. Biorefinery technologies produce value-added products that might range from basic food ingredients to complex pharmaceuticals and from simple building materials to complex industrial composites. Strategies of replacing petroleum products with chemicals from biomass need an integration of industries in the clusters with zero emissions. Besides environmental benefits there are economical benefits from biorefinery. Biorefinery creates new economy - lignocellulosics (in the narrow sense "carbohydrate") economy similar to petrochemical economy. The progress of new and conventional biorefinery technologies such as steam explosion, solid state extrusion, pyrolysis, etc. together with biotechnologies has been demonstrated [5].

Application of zero emissions techniques in food industry can eliminate both the cost of treating waste, disposing of waste, and even the cost of the raw materials or services that would be wasted. Some of these benefits are considered as the major advantages of a zero emissions system including more efficient use of human and physical resources and increased recovery and recycling of materials. Some other advantages compared with the different waste management methods in environmental protection progress will be:

- Using by-products as inputs for new processes;
- Support fertilizer for agriculture;
- Support water for irrigation in agriculture;
- Producing biogas renewable energy;
- Reduce the negative effects on the environment and human on landfill waste; and
- To reduce Greenhouse effect gas.

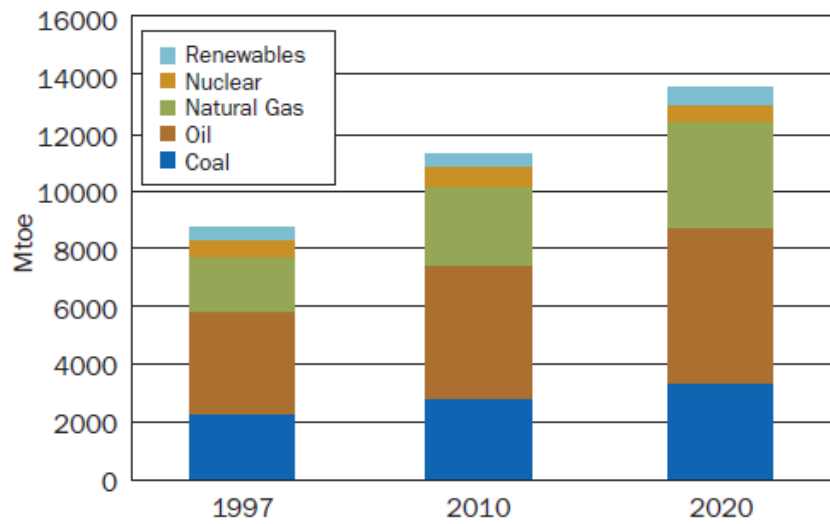
The food industry is an important industry in the economic development of every country. However, the amount of by-products from food production is not low, if waste can be managed and used as input material for the process this can offer beneficial environmental and economic efficiencies; it does not only reduce the costs for waste treatment as well as the negative effects but also protect the environment. Principally zero emissions techniques can apply to small-, medium-, and large-sized companies, but there are in practice several key differences as the technological options vary widely different scales of operation. Actually small firms or small companies obviously have very limited financial and human resources available for environmental improvements. In addition, government institutions pay limited attention to the environmental performance of smaller industries and are more closely observing large-scale enterprises. Because of this, bringing the food processing industrial sectors together in industrial bigger zones will offer bigger advantages at two sides. Firstly we can collect more by-products for reusing and recycling in environmentally friendly new production processes. Secondly waste management will be more concentrated, the costs for waste management and services will get less through economies of scale [5].

ZERO EMISSION FOSSIL FUEL POWER PLANTS TECHNOLOGY

The world continues to face a major challenge in meeting the often-conflicting needs of the environment, human health and economic development, whilst at the same time ensuring security of energy supply. Fossil fuels may be critical in ensuring today's economic and energy security, but their use also has a major impact on the environment, due to the emission of greenhouse gases. The zero emissions concept can be applied to each of the fossil energy industries. This concept applies, for example, when carbon dioxide from energy conversion processes is used for enhanced recovery of oil and gas. It also applies to power generation from any fossil fuel by using new energy conversion cycles that are closed loop for pollutants rather than the open loop cycles used in traditional combustion-based systems. The zero emissions concept covers all potential pollutants. While carbon dioxide is recognized as the principal pollutant related to global warming, improvement strategies must also deal with emissions of sulphur oxides, nitrogen oxides, other greenhouse gases, particulates and ash. Zero emission technologies for fossil fuels are in various stages of development. It requires further progress on components, innovative system integration, and commercial application. Sustained and collaborative effort to fulfil this aims will be required.

Expectations of growing world energy demand and the experience from the relatively moderate introduction of new energy resources to date in global supply emphasizes the question of how the world will be able to meet its increasing energy needs. In light of future population growth

and the aspirations of the less developed countries to enjoy the same life styles as the developed countries, the world faces a huge, unmet need for energy. According to UN forecasts the world population in 2050 will be in the region of 9 billion people and reach more than 11 billion by the turn of the century. One-third of the world's population does not have access to reliable electricity today. The role of fossil fuels and hydrocarbons in particular to support future growth in energy demand will be a key issue in securing world energy needs in the 21st century. Coal, oil and gas currently provide 85% of the world's energy supply. The hydrocarbon proportion of global energy supply is more than 50%. Despite massive government financial support for research on alternative fuels, today only nuclear has increased its market share in relation to fossil fuels. Renewable energy (wind, solar, etc.) represent only about 1% of global energy supply, showing little or no increase in its role in global supply since the beginning of the 70's.



Source: IEA, *World Energy Outlook: 2000, Reference Scenario*, p. 354.

Figure 2. World total primary energy supply 1997-2020

In most cases, fossil fuels are inexpensive, widely available, and flexible than any other type of energy source, and their economic advantages are not likely to change in the first half of this century. Although estimates vary, world total primary energy consumption is projected to increase by 57 percent between 1997 and 2020. As seen in Figure 2, under the Reference scenario of the World Energy Outlook 2000, fossil fuels will account for around 90 percent of the world primary energy supply by 2020. In the developed world, energy market reform will continue to favour the use of fossil fuels. Private markets respond to fuel costs when making generation decision, and fossil fuels will remain the low-cost option. The demand for energy will grow especially quickly in the developing world. These countries will account for 68 percent of the increase in world energy demand between 1997 and 2020. Developing countries are already heavily reliant on fossil fuel. China and India alone will account for 70 percent of the incremental world coal demand from 1997–2020. Across the developing world, fossil fuels will maintain their leading position [7].

Development of zero emissions technologies for fossil fuels may be the most important technology issue related to fossil fuel use in the twenty-first century. The zero emissions concept may potentially be applied to a broad range of applications for each fossil fuel, spanning production, conversion and utilization. The concept has been proposed for applications involving enhanced oil recovery, power generation and even the utilization in transportation applications. Other applications may also emerge. Clean, advanced fossil fuel technologies that are zero-emission, fuel flexible and highly efficient are required if countries are to resolve conflicting needs. When developed, these technologies would have a transforming impact on world energy use, and are vitally needed to simultaneously:

- Provide affordable, clean energy to meet expanding energy demand;
- Solve critical environmental problems (reduce carbon dioxide and other pollutant emissions);
- Address energy safety and security issues by supporting the use of diverse fossil fuels; and
- Ease the economic costs of sustainable development.

The bulk of this investment into zero-emission fossil fuels technologies will be in developing countries as they will account for a growing share of global emissions from all fossil fuels types, but the scale of investment will require major capital inflows from developed countries. The European Commission has addressed these matters in its Energy Green Paper [6], and has specifically highlighted the environmental challenges, security of energy supply and industrial competitiveness as central issues for the development of energy policy priorities [7]. Reducing CO₂ emissions in the energy sector has become a top priority for national governments within the European Union. The main approaches that will be used to reduce CO₂ emissions are:

- Reducing end consumption of energy through demand side management;
- Increasing the efficiency of energy conversion and utilisation;
- Switching to lower carbon content fuels, e.g. natural gas instead of coal;
- Enhancing the sinks for CO₂, e.g. forests and soils which draw-down CO₂ from the atmosphere, and reduce forest burning;
- Using energy sources such as nuclear energy, solar, wind or hydro-power which have zero or very low CO₂ emissions;
- Using CO₂-neutral fuels such as biomass;
- Capturing and storing CO₂ from fossil fuel combustion.

Measures to reduce energy consumption and switch to low carbon fuels are immediately cost-effective and will deliver useful reductions in emissions. Enhancing natural sinks such as forests could contribute in the short term, but the capacity of the sinks is limited and carbon stored in them is not always secure. In the longer term, large reductions in emissions could, in theory, be achieved through a widespread switch to non-fossil fuel energy sources, providing these are safe and affordable. However, adopting such fuel-switching to non-fossil sources and introducing efficiency measures at a realistic pace will not be enough to meet the currently required CO₂ reduction requirements. Emissions must be cut rapidly in order to avoid further adverse climate change.

In the long term, safe, carbon-neutral energy sources will dominate, but such a transition will take time. Fossil fuels will continue to play a vital role during this period, although the undesirable environmental impact must be eliminated. The global climate challenge requires the stabilisation of atmospheric CO₂ levels as a matter of urgency. Given the rising energy demand, this implies the need for a massive reduction in CO₂ emissions from fossil fuels. Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS) is a technology with the potential to reduce the greenhouse gas problem and facilitate the continued use of fossil fuels. For CCS to be introduced on a commercially viable basis, early action must be taken to overcome the remaining technical issues and ensure the framework and market conditions needed to stimulate demand.

CCS activities are being driven forward by EU industry, which recognises that large-scale demonstrations are needed to prove the commercial viability of technologies and to inspire public confidence. Most of the power generation equipment commercially available today was designed for fuels and working fluids considerably different from those that are likely to be used in a future zero emission power plants. CO₂ capture involves the separation of CO₂ from

combustion gases and compressing it so that it is suitable for safe transport and storage. The main technologies currently being studied for CO₂ capture are:

- **Post-combustion separation**, in this process, the CO₂ is separated from the flue gases after combustion has taken place. Instead of being discharged directly to the atmosphere, the flue gas is passed through an absorbent or a selective membrane, which separates most of the CO₂. Previously compressed CO₂, is fed to a storage reservoir and the remaining flue gas is discharged into the atmosphere.
- **Pre-combustion separation**, it involves reaction of fuel with oxygen or air, and possibly also with steam, to produce a 'synthesis gas (syngas)' or 'fuel gas', composed mainly of carbon monoxide and hydrogen. The carbon monoxide is then reacted with steam in a catalytic reactor, called a shift converter, to give CO₂ and more hydrogen. Then the CO₂ is separated, usually by a physical or chemical absorption process, resulting in a hydrogen-rich fuel which can be used in many applications, such as boilers, furnaces, gas turbines, engines and fuel cells.
- **Oxy-fuel combustion**, in oxy-fuel combustion, nearly pure oxygen is used for combustion instead of air, resulting in a flue gas that is mainly CO₂ and H₂O. This simplifies the separation process as the water vapour can readily be condensed to liquid, leaving the CO₂ for subsequent treatment.

While post-combustion separation has thrown up its own challenges, the other two technologies involve substantial modifications to the combustion process and to major components of a power plant, whether it is natural gas or coal fired. This means that, in addition to considerable research, extensive product development will be needed prior to the introduction of validated technologies into efficient and reliable power plants [8].

Once captured and transported, most CO₂ will be stored in geological reservoirs. The EU is interested in a number of such reservoirs, including depleted and disused oil and gas fields, deep saline aquifers and deep un-mined coal seams. Detailed knowledge and understanding are needed as to where and how CO₂ can be stored. **Depleted Oil and Gas Fields** present a significant possibility for CO₂ storage, with European capacities estimated at 14.5 billion tonnes offshore and 13.1 billion tonnes onshore. **Enhanced Oil and Gas Recovery** as an intermediate step, there is scope for injecting CO₂ into mature fields to improve the recovery of oil (and gas) through Enhanced Oil Recovery (EOR), increasing production by 4-20%. The European Commission has estimated that the EOR storage capacity of the North Sea in major economically viable projects will range between 200 and 1800 million tonnes of CO₂ over the next 25-year period, depending on the oil and CO₂ credit prices and the actual oil recovery rates. **Saline aquifers** have by far the greatest potential for storing CO₂, globally as well as in Europe. Such aquifers are sedimentary rocks (usually sandstone and less frequently limestone or other rocks), which are porous enough to store great volumes of CO₂ and permeable enough to allow the flow of fluids. Storage of CO₂ will take place at depths below some 7-800 meters where CO₂ behaves as a fluid, and where the pores of the sediments are filled with salt water. The European storage potential for CO₂ in saline aquifers is huge, with the possibility for 80 - 100 billion tonnes of CO₂ in structural traps of 8 EU countries alone, and much more in the unconfined aquifers. **Un-mineable coal seams** offer another opportunity to store CO₂ at a low net cost. In Enhanced Coal Bed Methane (ECBM) projects if a production well is opened, the coal adsorbs CO₂ and N₂ and methane is displaced, enhancing its production. While this approach is still in its early stages and needs more research, it is considered a promising concept due to the added value of the produced methane [8].

CONCLUSION

When the idea of a zero emissions system emerged in 1991, there are some ideas regarding 'zero emissions' to argue that it is simply unrealistic because it can be found that no matter how good we get at recycling and reducing our waste, there will always be something left over for which there is no reasonable way of dealing with except disposal. Also, critics argue that a zero emissions industrial system is impossible. The multitude of zero emissions projects in industrialising and developing countries illustrates the problems in its implementation, but nevertheless its mid-term and long-term feasibility. There is still a long way to go to realise Zero Emissions. In addition one should keep in mind that zero emissions is not a protected term and is thus applied under rather different circumstances and for different purposes. The experiences of the first 20 years of zero emissions work have proved the feasibility and attractiveness of the concept. But future incentives will be necessary to further sharpen the concept, to diffuse the findings and to initiate a discourse with all relevant actors.

Acknowledgements

The authors wish to express their sincere gratitude to the Ministry of Science and Technological Development of the Republic of Serbia for its financial support (Project Number: TR-31002).

REFERENCES

1. Gravitis Janis, Zero techniques and systems – ZETS strength and weakness, *Journal of Cleaner Production*, Volume 15, Issues 13-14, 2007, pp. 1190-1197.
- 2.. Gravitis Janis, Zandersons Janis, Vedernikov Nikolai, Kruma Irena, Ozols-Kalnins Valery, Clustering of bio-products technologies for zero emissions and eco-efficiency, *Industrial Crops and Products*, Volume 20, Issue 2, 2004, Pages 169-180.
3. Kuehr Ruediger, Towards a sustainable society: United Nations University's Zero Emissions Approach, *Journal of Cleaner Production*, Volume 15, Issues 13-14, 2007, pp. 1198-1204.
4. Gravitis Janis, A Biochemical Approach to Attributing Value to Biodiversity – The Concept of the Zero Emissions Biorefinery, 4th Annual World Congress on Zero Emissions in Windhoek, Namibia, on October 16, 1998.
5. Uyen Nguyen Ngoc and Hans Schnitzer, Zero emissions systems in the food processing industry, 3rd IASME/WSEAS Int. Conf. on Energy & Environment, University of Cambridge, UK, February 23-25, 2008.
6. European Commission Green Paper (2006) A European Strategy for Sustainable, Competitive and Secure Energy.
7. IEA, World Energy Outlook 2000, p. 47. Reference Case scenario.
8. A vision for zero – emission fossil fuel power plants, <http://ec.europa.eu/research/energy>.



ТЕНДЕНЦИЈЕ РАЗВОЈА ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ У СВИЈЕТУ С ПОСЕБНИМ ОСВРТОМ НА СТРАТЕГИЈУ РАЗВОЈА ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ РС

Божидар Ставрић¹, Милован Јотановић²

¹*Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду, stavric@gmx.net*

²*Технолошки факултет Универзитета у Источном Сарајеву, tfzv@rstel.net*

У В О Д

1. КАРАКТЕРИСТИКЕ ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ

Хемија је наука која проучава састав, структуру и особине материје и трансформације којима те материје подлијежу, а хемијско инжењерство (индустријска хемија) је практична примјена и интеграција хемије са другим основним наукама, инжењерством и економијом које синергетски утичу на производњу и продају хемијских производа. У крајњој линији, циљ кориштења индустријске хемије је развој процесних путева или низ реакција које претварају релативно обимне али мало издиференциране сировине у жељене производе по најнижим цијенама производње.

Хемијска индустрија је камен темељац привреде и економије сваке државе, која претвара сировине (нафту, природни земни гас, ваздух, воду, метале, минерале) у више од 70 000 различитих производа. Само незнатан број производа настаје од сировина које нису поријеклом из хемијске индустрије. Хемикалије се користе за производњу широког спектра производа за потрошњу, као и хиљаде производа који су веома важне сировине у пољопривреди, индустрији, грађевинству и услужним дјелатностима. Око 26% укупног броја произведених хемикалија се прерађује у међупроизводе (интермедијере) који се користе у другим хемијским процесима за производњу хемикалија и производа који се директно користе у потрошњи.

Хемијски производи (хемикалије) се уопштено посматрано дијеле на органске, тј. једињења која садрже С-С и /или С-ОН хемијску везу, и неорганске, тј. једињења која садрже и друге елементе изузев угљеника. На шемама (слика 1. и слика 2. - прилог) се описује органска и неорганска хемијска индустрија. Ови ланци хемијских производа су представници хемијских сегмената на вишем нивоу и нису намијењени да укључе читаву индустрију.

Нафта, и у мањој мјери земни гас, су тренутно сировине које се користе у производњи свих органских хемијских производа. Један од важних изазова визије будућег развоја хемијске индустрије је употреба сировинских ресурса који нису нафта (нпр. обновљивих сировина као што је биомаса) као ваљана замјена за постојеће сировине од којих се добијају органске хемикалије. Петрохемијска индустрија обезбјеђује већину важних органских хемијских производа као интермедијере (сировине) за раствараче, пластику, фине хемикалије, фармацевтске производе, детерџенте, сапуне, боје, адхезиве и многе друге хемијске производе.

У погледу обима, индустријски гасови (кисеоник и азот), сумпорна киселина, амонијак, хлор и натријум хидроксид (који се производе истовремено) су у врху неорганских хемикалија које се производе у свијету. Иако се амонијак добија из земног гаса (органска сировина), он спада у групу неорганских хемикалија јер се скоро 90% овог производа користи у ту сврху. Неорганска једињења су важне сировине у производњи

многих петрохемијских производа, пластике, хемикалија за пољопривреду (нпр. вјештачких ђубрива), адхезива, боја, превлака, сапуна и детерџената.

2. ЗНАЧАЈ РАЗВОЈА ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ

Пет главних сила са којима се хемисјка индустрија суочава у будућем периоду су: глобално тржиште, еколошке перформансе, профитабилност, очекивања купаца, потребе радне снаге.

Дакле, визија захтијева од хемисјке индустрије да постави стандард за ефикасну употребу енергије, сировина и рада у синергијском партнерству, чиме се стварају "визуелне" лабораторије за развој иновативних технологија. Индустрија треба да промовише одрживи развој јер инвестира у технологију која чува животну околину и стимулише развој. Раст хемисјке индустрије и предност на тржишту зависи од појединачних и удружених напора индустрије, владе и научне заједнице у побољшању истраживачко-развојног предузетништва државе и нације.

Циљеви засновани на перформансама производа су важан дио било које стратегије, јер квантитативни циљеви омогућавају менаџерима и компанијама да оцијене напредак у развоју. Уопштено гледано, ови циљеви усредсређују напоре на ефикасније коришћење енергије и сировина, на редукују емисије и отпада, на побољшање профитабилности и продуктивности хемисјке индустрије.

Општи циљеви развоја хемисјке индустрије:

1. смањити губитак сировина које одлазе као отпад или нуспроизводи
2. смањити утрошак енергије
3. смањити емисију, укључујући и CO₂ и отпадне воде
4. повећати употребу C1 једињења и боновљивих ресурса
5. повећати број нових производа и број нових примјена производа
6. редуковати трошкове производње.

Дакле, треба изградити одрживу хемисјку индустрију и редуковати оно што неки називају *стресови планете*, а то значи да треба смањити употребу и енергије и сировина.

1) БУДУЋНОСТ ЕВРОПСКЕ ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ

Европа полако губи водећи положај у производњи, истраживању и развоју хемисјке индустрије. Ово је закључак *CEFIC* студије објављене марта 2004. године. Студија под називом *Хоризонт 2015.* показује да се дугорочна конкурентност у овој индустрији може обезбиједити само предузимањем одлучних корака.

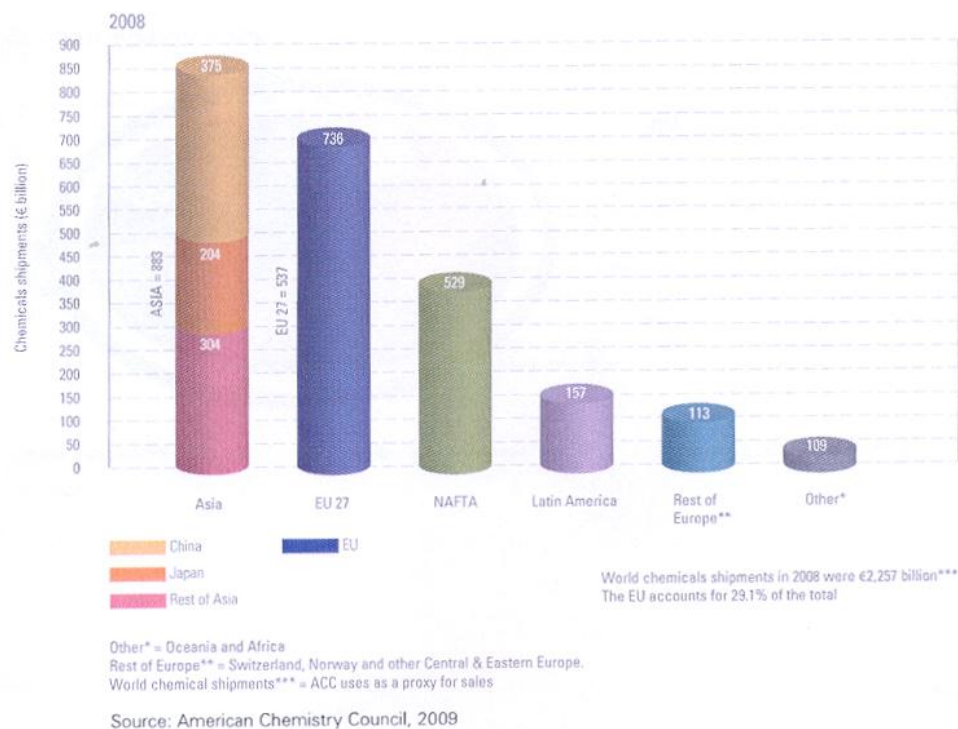
1. ТРЕНУТНО СТАЊЕ ИНДУСТРИЈЕ У ЕВРОПИ

Као што то у кризи бива, недавно погоршање економске ситуације представља и ризик и прилику за пословање. Ово се нарочито односи на европску хемисјку индустрију. Ова индустрија, која је дуго времена била најважнији фактор у глобалној економији, се сада суочава са потребом доношења судбоносне одлуке о свом будућем развоју и улози пред налетом јаких конкурената из прекоокеанских земаља.

Сви вјерују да се данашњи ризици морају јасно оцијенити нарочито у погледу економске неразвијености и даље присутне. Европска хемисјка индустрија може узвратити ударац само помоћу иновативних рјешења фокусираних на тржиште, технологију и пословне односе. Уколико се иновације развијају исправно и ако се њима исправно управља, оне могу допринијети не само прилагођавању и опстанку компанија, већ и њиховом расту у 21 вијеку.

1.1. Преглед европске хемисјке индустрије

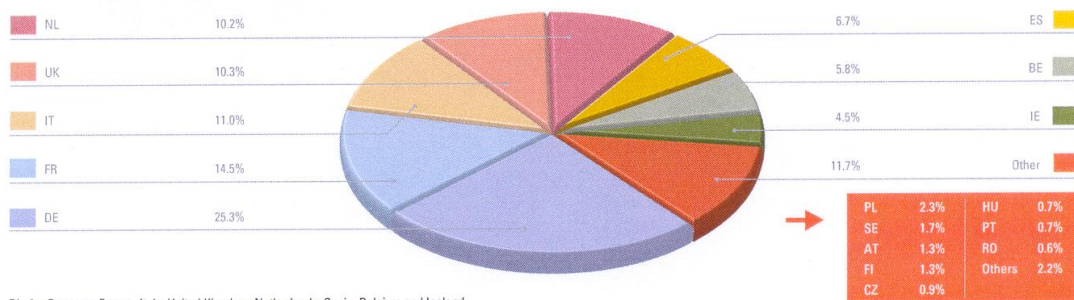
Европска хемисјка индустрија покреће велики дио економије и привреде у земљама Европске Уније. У њој је запослено више од 1,2 милиона радника и то у производњи, истраживачко-развојном сектору и комерцијали у многим регијама ЕУ.



Слика 3. Географска класификација продаје хемикалија у свијет

EU chemical industry sales by country

Percentage share of European chemical sales

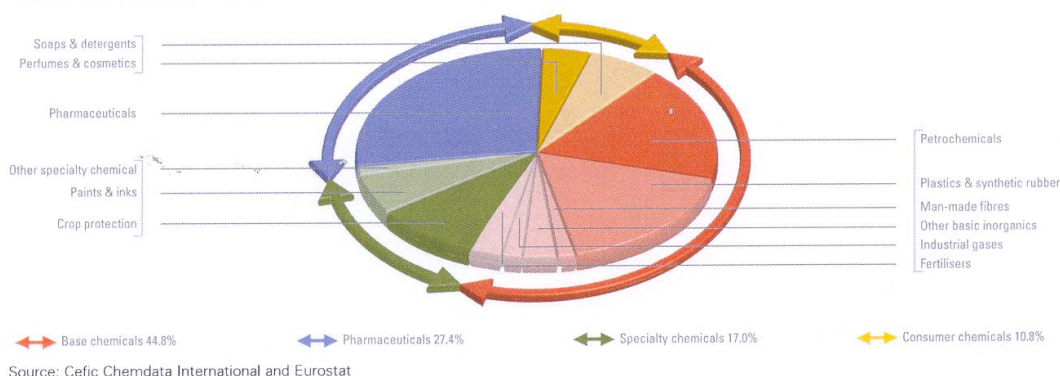


Big 8 = Germany, France, Italy, United Kingdom, Netherlands, Spain, Belgium and Iceland

Source: Cefic Chemdata International

Слика 4. Удио хемикалија ЕУ у продајној вриједности

Sector-wise breakdown of EU chemical industry sales



Слика 5. Класификација продаје хемијске индустрије и ЕУ по секторима

Европска хемијска индустрија се заснива на следеће четири категорије производа:

- Базне хемикалије које укључују петрохемијске производе, њихове деривате и базне неорганске производе. Пошто се производе у великим количинама, ови производи се продају као роба произвођачима у хемијској или другим индустријама.
- Специјализоване хемикалије које служе за специјализовану употребу а производе се у мањим количинама од базних хемикалија. Примјери за ове производе су састојци адхезивних средстава, адитиви, пластика, превлаке, боје и пигменти, производи за заштиту биља итд.
- Фармацеутски производи који укључују основне фармацеутске производе и фармацеутске препарате.
- Хемикалије за потрошњу које се продају крајњим корисницима и потрошачима у виду сапуна, детерџената и парфема.

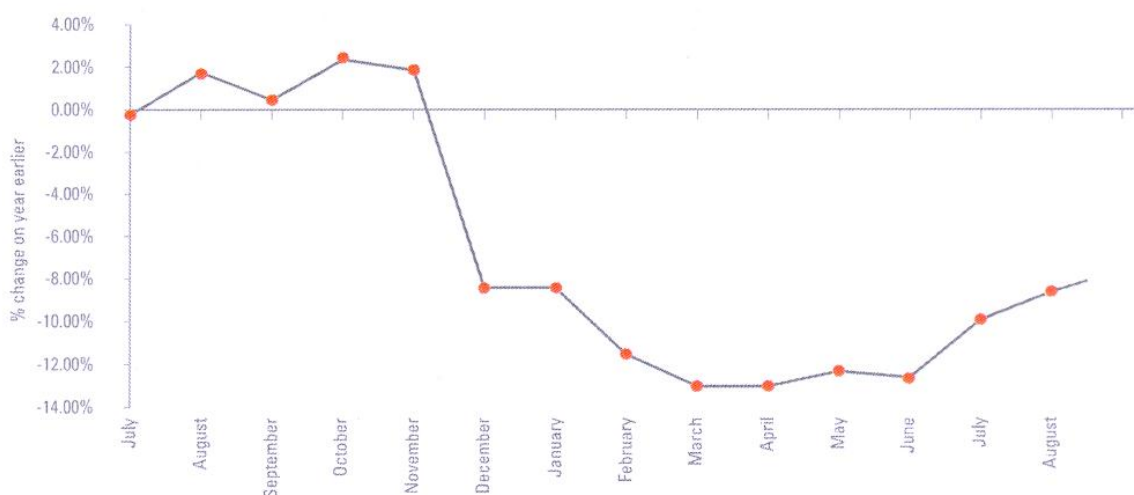
Велики индустријски купци купују 25,1% од укупне потрошње хемикалија у ЕУ. У ову категорију спадају метална, машинска и електроиндустрија, текстилна и индустрија одјеће, аутомобилска индустрија и индустрија папира и штампаних производа. Остала потражња хемикалија се може подијелити на следеће категорије:

- 30,3% за крајње кориснике у домаћинствима, владиним и невладиним организацијама
- 16,45% на услуге
- 6,4 за пољопривреду
- 5,4 за грађевинарство
- 6,1 за производњу која горе није наведена
- 10,3% за остале индустрије

Годинама је европска хемијска индустрија показала изузетну еластичност, снагу и прилагодљивост. Тако је 2007. године, дванаест од тридесет водећих хемијских компанија имало сједиште у Европи, што чини 10% свјетског промета хемикалија. Недавни индустријски раст је углавном покренут регионалним продајама. Од 1997 до 2007 продаја се више него удвостручила међу земљама партнерима ЕУ. Овај раст је потпомогнут уклањањем трговиских и других граница међу земљама ЕУ и величином унутрашњег тржишта од скоро 500 милиона потрошача широм Европе.

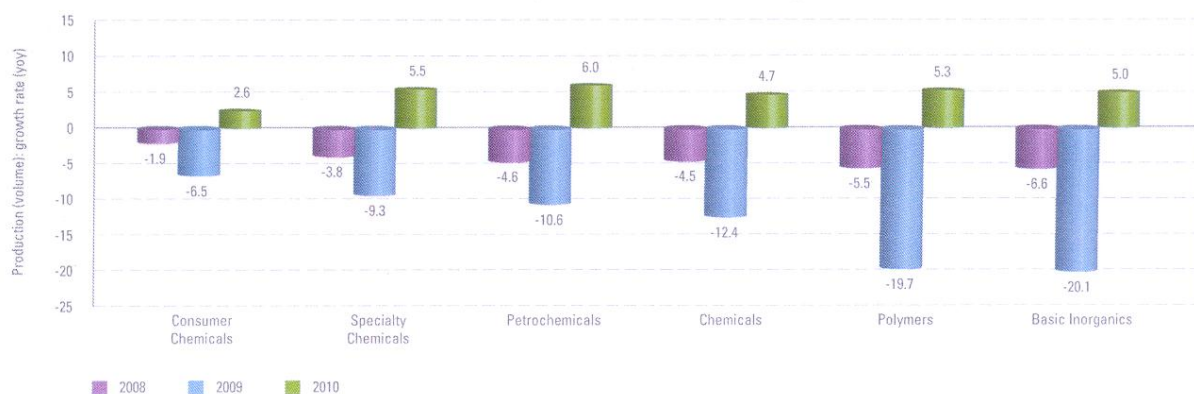
У 2008 години 23% европске продаје хемикалија било је за купце изван ЕУ, нарочито за тржиште Сјеверноамеричког споразума о слободном тржишту (НАФТА), сусједних земаља (Турске и Русије) и Азије.

1.2. Утицај тренутног пада хемијске индустрије



Source: CIA Matters

Слика 6. Производња у хемијској индустрији Европе: јули 2008-август 2009.



Source: Cefic Economic Outlook Task Force (November 2009)

Слика 7. Производња хемикалија у ЕУ

Као и свака друга индустрија широм свијета, европска хемијска индустрија је претрпјела велики удар од недавне глобалне рецесије. На најнижој тачки у марту 2009. године ова индустрија је имала мјесечни пад од 13,2% на годишњем нивоу или приближно 56 милиона еура.

Описујући пад хемијске индустрије, Graham varit Hoff, Global V.V. Base Chemicals at Shell, је рекао "У посљедњем кварталу 2008. године догодио се потпуни пад потражње, дупли удар је пред нама јер се сад суочавамо са проблемом снабдијевања-удара проузрокованог од стране нових капацитета Средњег Истока"[1].

У Европи, хемијска индустрија је претрпјела огромно смањење тражње за пластиком, бојама и вјештачким влакнима, нарочито на кључним тржиштима као што је аутомобилска и грађевинска индустрија. Овај пад тражње довео је до великог смањења производње тако да су неке компаније (нарочито у секторима базних хемикалија, полимера и специјализованих хемикалија) имале пад производње 30-60%.

Строги кредитни услови такође задржавају опоравак. Велике компаније тешко могу добити високе кредите а и скупи су. Мала и средња предузећа (СМЕ) имају још веће потешкоће да добију гаранцију и кредитна писма за увоз и извоз. Кредитни рејтинзи

многих хемијских компанија су обезвријеђени, што приморава банке да приспитају читаву индустрију.

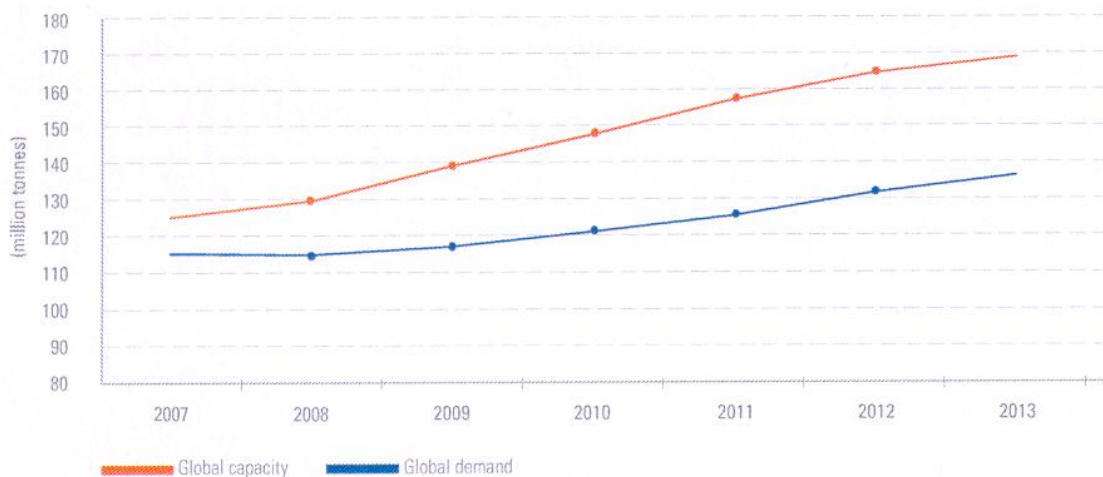
Неки аналитичари предвиђају постепен опоравак при коме би се тражња вратила на ниво из 2007 године тек 2012 и касније. CEFIC-Европски савјет за хемијску индустрију очекује пораст производње за 5% у 2010. години у односу на 2009. [2]. Henrik Meinke, пишући у име ECMSA, Европске хемијске асоцијације за маркетинг и стратегију, такође нуди умјерени оптимизам сугеришући да се значајнији глобални опоравак не би требао очекивати прије 2011., иако би се привредни услови требало да побољшају у 2010. [3].

У међувремену ова индустрија мора донијети тешке одлуке, које укључују смањења и масовна реструктурирања. То данас, као резултат има смањење радне снаге у хемијској индустрији за 4%. "Clariant" нпр. је прибјегао смањењу радне снаге за 3220 радних мјеста што је 17% [4]. Akzo Nobel је објавио да намјерава да смањи 20% радне снаге [5].

Чак и уз опоравак, европска петрохемијска индустрија и њена тржишта могу наставити да се смањују. Многе индустрије су почеле да измјештају капацитете ван Европе. Текстилна индустрија се премјешта на Средњи Исток и у Азију како би била ближа тржиштима која се брзо развијају и нижим цијенама производње и логистике. Дијелови аутомобилске индустрије су премјештени у Источну Европу а њих слиједе њихови добављачи првог и другог реда да би побољшали свој положај над конкуренцијом.

Кључно питање је међутим, како европске хемијске индустрије и владе европских земаља реагују на ове промјене. Свакако је значајан развој протекционизма у индустрији. Од значаја за ово су нека понашања Кине, Индије и ЕУ.

Због убрзаног раста капацитета на Средњем Истоку и Азији, који ће као резултат вјероватно имати значајну превласт те индустрије у неком средњорочном периоду протекционистичким мјерама. То би нашкодило индустрији и спријечило развој. Док су новије фабрике у најбољем положају по питању цијена и трошкова па као резултат могу очекивати да буду профитабилне у тржижним условима, дотле ће старије фабрике у Европи вјероватно постати неекономичне.



Source: Bank of America Securities/Merrill Lynch

Слика 8. Капацитет и потражња етилена

Анализа КПМГ групе показује да би европски петрохемијски капацитети могли драстично да се смање у следећем периоду. Према недавним прорачунима, 40 од 200 погона за крековање широм свијета ће постати неекономично већ до 2015.године, и приближно 14 од тих 40 ће бити из Европе. Затварање ових погона ће одговарати смањењу 26% од укупног капацитета погона за крековање у ЕУ. Слично томе, 10 до 17 европских постројења за етиленгликол би могло да постане неекономично, што одговара 65% укупног европског капацитета [6].

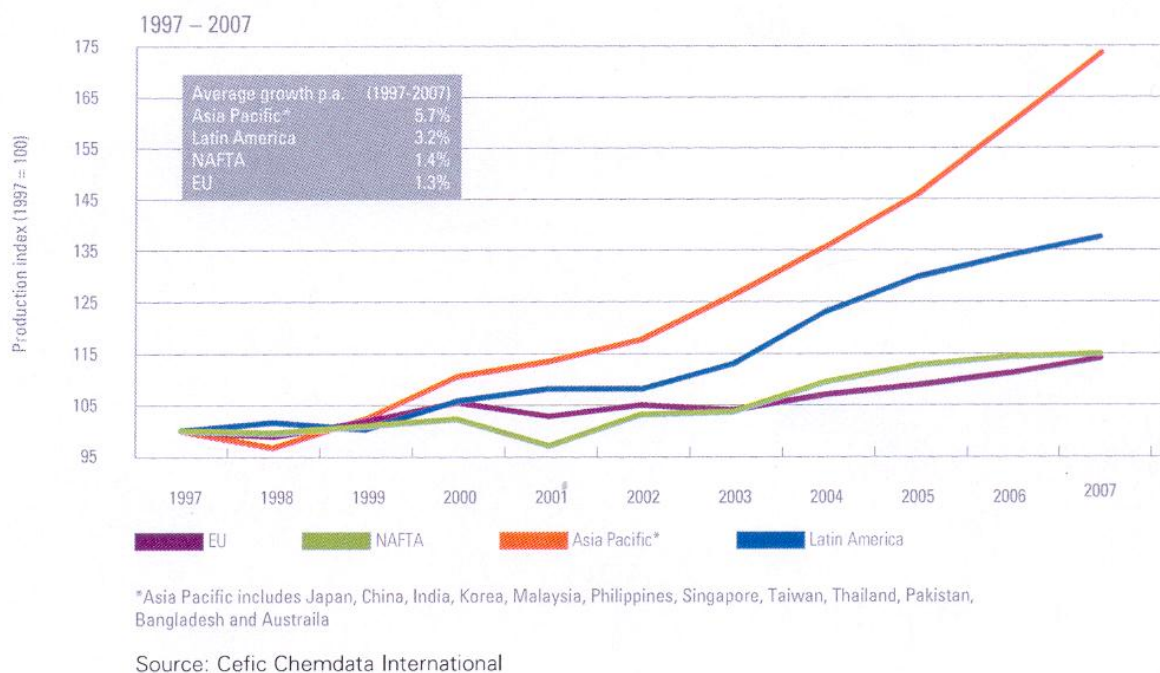
Хемијска индустрија у САД ће вјероватно бити слично погођена. Међутим, постоје мишљења унутар ње да ће САД бити немилосрднија при реструктурирању неекономичних постројења јер је индустрија мање оптерећена политичким питањима, која ће отежати реструктурирање у Европи. Изазов за Европску хемијску индустрију је да се одупре позиву сакривања иза протекционистичких баријера. Умјесто тога, треба да постоји процес индентификације и рационализације хемијских постројења и кластера који су постали неекономични. То треба да омогући да се будуће инвестирање фокусира на оне области у којима европска хемијска индустрија задржава конкурентност на глобалној сцени.

2. ИЗАЗОВ ИСТОКА

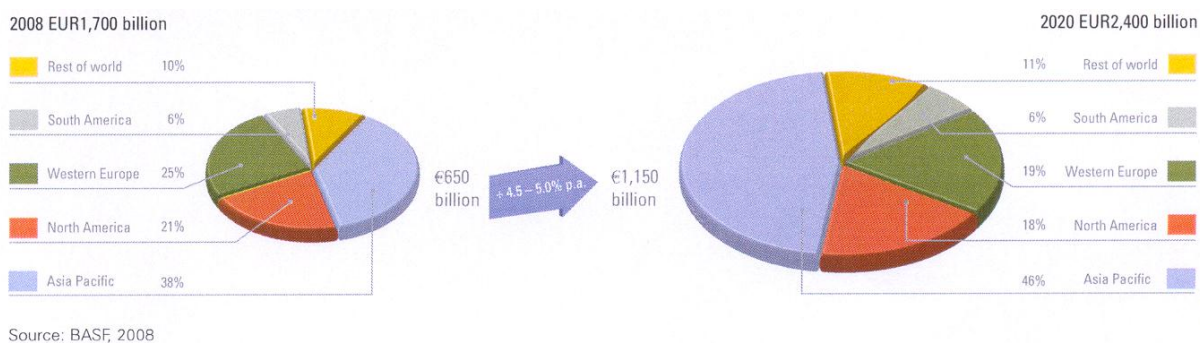
Док се Европске хемијске компаније опорављају од рецесије, оне ће се суочити са још већим изазовом због све јаче конкуренције из других земаља. Иако ће већина конкурената доћи са Средњег Истока и Кине, релативни значај ових регија се може најбоље разумјети као дио велике транзиције економске моћи од развијених ка новонасталим тржиштима.

2.1. Глобална промјена

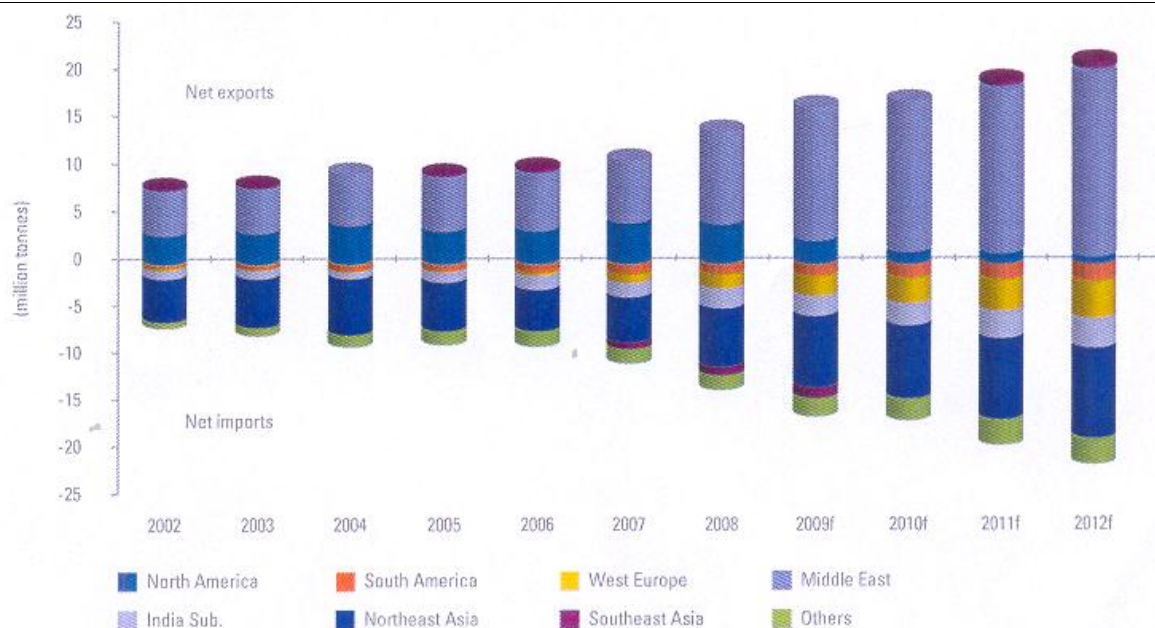
Прије него ли се да анализа глобалне промјене у свијету која захвата и европску хемијску индустрију, приказаће се неколико графикана који јасно илуструју ову појаву.



Слика 9. Раст хемијске производње



Слика 10. Потражња хемикалија (без фармацеутских производа)



Source: Jadwa Investments, GPCA Annual Forum, December 2009

Слика 11. Тржиште етилена

Табела 1. Нове фабрике етилена планирано да стартују октобра 2009-2012.

Company	Location	Grade	Capacity ('000 m.t./p.a.)	Startup
Saudi Kayan	Saudi Arabia	HDPE	400	Q1 2011
Saudi Kayan	Saudi Arabia	LLDPE	400	Q1 2011
Qatofin	Qatar	LLDPE	450	End 2010
Borouge 2	UAE	HDPE	540	Mid 2010
Borouge 2	UAE	LLDPE	650	Mid 2010
Ilam PC	Iran	HDPE	300	2010
Kermanshah	Iran	HDPE	300	2010
Lorestan	Iran	HDPE	300	2010
Kordestan	Iran	LDPE	300	2011
Mahabad	Iran	HDPE	300	2011
Sinopec Tianjin	China	HDPE	300	Online 2009
Sinopec Tianjin	China	LLDPE	300	Online 2009
Sinopec Zhenhai	China	LLDPE	450	Q2 2010
Baotou Shenhua	China	PE	300	May 2010
PTT Chemical	Thailand	LLDPE	400	Online 2009
PTT Chemical	Thailand	HDPE	300	Online 2009
Siam Cement	Thailand	HDPE	400	Mar 2010
Siam Cement	Thailand	LLDPE	350	Mar 2010
Haldia PC	India	PE	670	Jan 2010
GAIL	India	HDPE	200	Apr 2010
GAIL	India	HDPE	200	Apr 2010
GAIL	India	HDPE	200	Apr 2010
Indian Oil Corp	India	HDPE	350	2012
Indian Oil Corp	India	HDPE	300	2012
BPCL	India	HDPE	220	After 2010
ONGC	India	HDPE	360	Dec 2012
ONGC	India	HDPE	360	Dec 2012
ONGC	India	HDPE	340	Dec 2012
Total			9,940	

Source: Platts, GPCA Petrochemical Report, December 2009

Табела 2. Десет водећих хемијских произвођача (вриједност продаје), 2008.

Rank	Company	Country
1.	BASF	Germany
2.	Exxon Mobil	US
3.	Dow Chemical	US
4.	Royal Dutch Shell	UK/Netherlands
5.	Ineos	UK
6.	SABIC	Saudi Arabia
7.	Lyondell Basell	US/Netherlands
8.	Sinopec	China
9.	DuPont	US
10.	Total	France

Source: Chemical Week

Табела 3. Десет водећих хемијских произвођача (предвиђање за 2015)

Rank	Company	Country
1.	SABIC	Saudi Arabia
2.	BASF	Germany
3.	Reliance	India
4.	Exxon Mobil	US
5.	Sinopec	China
6.	Sinochem	China
7.	Dow Chemical	US
8.	Saudi Aramco	Saudi Arabia
9.	Dupont	US
10.	ADNOC / IPIC	Abu Dhabi

Source: KPMG in the UK, December 2009

Чак и прије ове рецесије, европска хемисјка индустрија је имала постепени али равномјерни пад у доминацији на свјетском тржишту. Та промјена се може приказати на више начина.

- Између 1995. и 2005., производња хемијских производа у свијету је порасла за скоро 40% али 95% тог раста потиче из земаља у развоју [7].
- Од 1997. до 2007., продаја хемикалија у свијету је порасла за 60% али је дио глобалне продаје ЕУ опао за 2,7%[8].
- BASF процјењује да ће глобална тражња за хемијским производима од 2008.до 2020. порастати за 8% у региону Азије и Пацифика а да ће се смањити за 6% у Западној Европи [9].

Може се навести неколико фактора који објашњавају промјену престижа на тржишту. На примјер, цијена сировина је знатно виша у Западној Европи него у већини других региона у свијету, а разлика у цијени ће готово сигурно остати и у будућности.

Посебно треба истаћи да су хемијски произвођачи на источној обали САД у предности над Европом зато што се првенствено снабдијевају јефтинијим етаном за разлику од скупљих тежих сировина којима се снабдијева Европа.

Поред тога, висока тражња на азијским тржиштима подстиче раст производње домаћих хемисјких компанија у тој регији. У међувремену, слабија тражња за крајњим производима у Европи доводи до смањења коришћења капацитета па и затварања појединих постројења.

Многи аналитичари се слажу, да као резултат претходно наведених промјена настаје полако премјештање свјетске хемијске индустрије ка Истоку. Зато ће сједишта

великог дијела највећих хемијских компанија у будућности бити ван Европе. Године 2008. четири од десет највећих хемијских компанија је смјештено у Европи, а KPMG предвиђа да ће до 2015. само 1 од 10 њих бити још у Европи, док ће 6 највјероватније бити на Средњем Истоку или Азији.

То ће означити завршетак процеса распада историјских, интегрисаних европских хемијских гиганата (то је почело распадом Hoechst-a и ICI-a), а њихови еквиваленти у 21 вијеку настају на Средњем Истоку и Азији.

2.2. Средњи Исток

Средњи Исток се појавио као главни конкурент за европску хемијску индустрију, која се углавном заснива на јефтиним сировинама, близини растућих тржишта у Азији и подршци од стране влада и локалних власти.

Регион Средњег Истока има око 67% свјетских резерви нафте и 45% свих резерви природног гаса. Доступност ових резерви обезбјеђује хемијској индустрији Средњег Истока и енергију и сировине по релативно ниским цијенама. Произвођачи са Средњег Истока, који заснивају производњу на етану, имају велику предност у односу на своје конкуренте у Европи чија се производња заснива на нафти.

Очекује се да ће ова регија постати водећи произвођач читавог низа петрохемијских производа и пластике, укључујући етиленгликол, полиетилен, полипропилен. Капацитет етиленгликола ће се повећати у региону са 6,2 милиона тона 2009. на 8,8 милиона тона 2014. На тај начин се повећава укупна глобална производња са 28% на 32% за 5 година. Прогнозе до 2020. године предвиђају да ће регион наставити да се развија за око 9,55% што је двоструко више од глобалног раста.

Иако недавна анализа показује да 85% производа, насталих у фабрикама које се тренутно граде, је намијењено Кини, остатку Азије и самом Средњем Истоку, Tom Crotty, CEO Ineos Olefins and Polymers Europe је рекао следеће: "Што год да преостане мораће да нађе дом, а следеће очигледно мјесто је у Европи", додавши да ће дио нових капацитета да се прелије у Европу али је напозанто колико.

Експлозиван раст и ширење на Средњем Истоку допринијело је значајним промјенама на европском тржишту хемијских производа. Прије десет година Сјеверна Америка је била највећи извозник и снабдјевач производима као што су РЕ и РР. Европа је имала добар баланс између понуде и тражње. Међутим, шеме трговинских токова су се промјениле и Средњи Исток је данас водећи интеррегионални извозник полиолефина. Старије европске фабрике ће бити мање конкурентне. Многи европски купци су се већ окренули Средњем Истоку због сировина као што је РЕ. Географска предност ће омогућити Средњем Истоку да се прошири даље на азијска тржишта, придобије нове купце и чак истисне европске компаније са тржишта на којима су по традицији доминирале.

2.3. Кина

Тренутни економски раст у Кини је ограничио даље капиталне инвестиције. Према China Petroleum и Асоцијацији Хемијске индустрије, потрошња готових нафтних производа је смањена за 8,6% у децембру 2008.

Упркос рецесији, производња хемијских производа у Кини 2009. године може порастати за преко 4%. Дио овог раста се може приписати кинеским стимулативним програмима великих размјера, али остаје питање да ли ће тај стимуланс имати дугорочне користи. Упркос томе, кинеска хемијска индустрија наставља да јача. До 2015.године очекује се да ће Кина достићи САД као највећег хемијског произвођача у свијету [10].

Наглашена политика владе је постизање самодовољности у индустрији, што је Кина, када је ријеч о базним хемикалијама, већ постигла. Индекс самодовољности кине за

базне хемикалије, вјештачке масе и влакна је данас приближно 80%, али је неопходно изградити нове капацитете како би се задовољио очекивани раст тражње у наредном периоду. Кина је велики увозник хемијских производа од чега велики дио отпада на специјалне хемикалије.

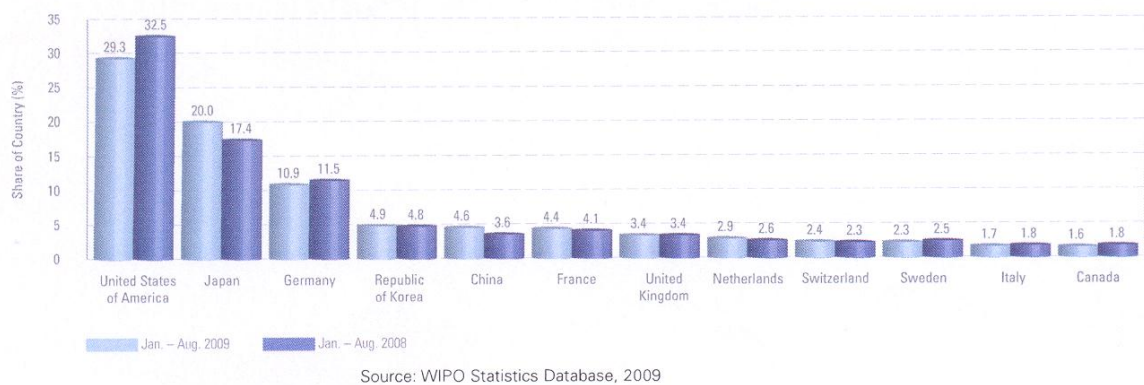
Како би задовољила све већу тражњу за специјализованим хемикалијама, Кина гради своја властита постројења и користи удружени подухват са европским компанијама да би то остварила. Прије економске кризе готово све велике хемијске мултинационалне компаније су учврстиле своје присуство у Кини. Међутим, економска криза је приморала многе међународне компаније да преиспитају своје инвестиционе планове и да смање број запослених широм свијета.

BASF поново планира да изгради велико постројење за производњу метиленидифенилизоцијаната у југозападном дијелу Кине због ослабљене глобалне тражње за њим. Постројење треба да крене са производњом до краја 2010.године. међутим, BASF иде даље са планом за изградњу великог петрохемијског комплекса у Нањингу заједно са Sinopres-ом.

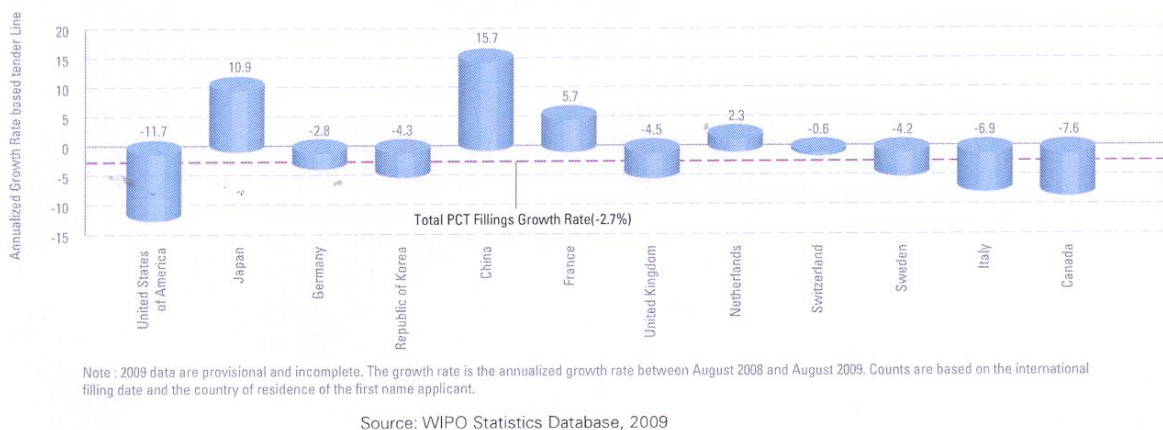
И друге хемијске компаније ће такође наставити да развијају партнерство са Кином и присуство на њеном тржишту привучене јефтином радном снагом и огромним тржиштем.

Као и на Средњем Истоку, кинески хемијски гиганти имају лак приступ огромним финансијским средствима преко своје владе и немају кредитну баријеру као компаније на Западу. У исто вријеме Кинеске компаније су суочене са изазовима у смислу лоше логистике, недовољне количине сировина и недостатком искуства у менаџменту. Зато ће индустрија и даље имати потребу за присуством западних технологија. Нарочито на крају ланца вриједности хемикалија гдје се налазе специјализовани хемијски производи.

3. ИНОВАЦИЈА - КЉУЧ ОПСТАНКА



Слика 12. Укупно регистровани патенти (PCT) јануар 2008-август 2009.



Слика 13. Годишња стопа раста регистрованих патената (PCT) август 2008-август 2009

Вјерује се да је кључ опстанка европских хемијских компанија заснован на иновацијама на три различита нивоа:

- усмјеравање производње са масовне ка производњи специјализованих хемикалија са краја ланца вриједности,
- поврат своје традиционалне доминације у технологијама и знању (know how),
- успостављање блиских односа са купцима и конкурентима кроз заједничке споразуме о развоју, тржишту, услугама и другим стратешким иницијативама.

3.1. Прелазак од масовне (базне) производње ка специјализованим производима

У коначном извјештају о конкурентности европске хемијске индустрије фебруара 2009. године, High Level Grup (HLG) Европске комисије је препознала неопходност напуштања петрохемијских производа и фокусирање на специјализоване хемијске производе.

По многим питањима је овај прелаз ка специјализованим производима ствар и "потискивања" и "привлачења". Као што је већ истакнуто, европске компаније бивају потиснуте из зоне производа базне индустрије због јефтинијих сировина које су доступне произвођачима на Средњем Истоку. Поред тога, у последњих 15 до 20 година било је релативно мало инвестиција у ЕУ у сектору базних хемикалија, последње постројење за крековање је изграђено раних деведесетих година. Ово је довело до губитка предности над конкуренцијом. Просјечан капацитет у ЕУ тренутно је 450 000 т/год док нова постројења за крековање свјестких размјера, која се граде у Азији и на Средњем Истоку, достижу капацитет и преко 1.000.000 т/год. Европске компаније које наставе са производњом базних хемикалија ће морати да направе огромна улагања само да би преживјеле.

У смислу "привлачења", европске компаније су привучене како великим тржиштем специјализованих производа тако и чињеницом да производња тих производа захтијева висок ниво техничке опремљености која се чешће може наћи у ЕУ него у земљама у развоју. Због тога је европска петрохемијска индустрија природан избор за комплексне специјализоване производе у биотехнологији и нанотехнологији, као и за производе који смањују емисију.

Очигледно је да ће овај прелаз европских компанија ка производима вишег нивоа ланца вриједности захтијевати стратешка улагања насупрот строгим кредитним условима и све већим трошковима. Европске компаније треба да задрже ресурсе за базне хемикалије кроз груписање производње иза њих. Ова стратегија ће бити изазовнија како се буде повећавала производња базних хемикалија на Средњем Истоку, Кини и другим областима. Упркос овим изазовима, област специјализованих хемијских производа остаје веома активно глобално тржиште вриједно више од 680 билиона УС долара. Признате европске компаније имају ресурсе и искуство на овом тржишту које им омогућава да учествују у конкуренцији као главни играчи широм свијета.

3.2. Како одржати технолошку предност

Укупна технолошка предност једне регије над другом се може процијенити на разне начине, укључујући и стопу пријава патената и број патената који су у употреби.

Кина је данас трећа по броју пријава патената у свијету и ускоро би могла да претекне САД у овој области. Државни Завод за интелектуално власништво (SIPO) је 2008. године примио укупно 828328 пријава патената што је годишњи раст за 19,4%. Међутим, земље ЕУ такође држе водећу позицију у патентираним технологијама, што чини 28% међународних пријава патената (РТС) од јануара 2008 до августа 2009. Током истог периода, Кина је имала учешће од 4,6% од свих пријава патената (РТС).

Како би заштитиле технолошку предност, европске компаније треба да ревидирају своје истраживачко-развојне планове и прошире удружене истраживачке програме средњорочних и дугорочних циљева. Јавни сектор такође треба да пружи ефективну подршку овим напорима нарочито средњих и малих предузећа (СМЕ). Поред тога, право интелектуалног власништва (ИПР) треба би заштићено одговарајућом регулативом која не захтијева велике трошкове. Европска комисија подржава развој једне кохерентније ИПР политике која одражава већу централизацију и координацију. То подразумева систем заједничке јурисдикције и већу усаглашеност међународних закона о патентима и појединачних законских рјешења.

Одрживи развој је још једна шанса за иновације од стране европских хемијских компанија. Користећи своју технолошку предност и како би ишле корак испред тржишта, ове компаније су у јединственој позицији да доминирају у развоју нових штедљивих производа, ефикасних производних процеса и алтернативних сировина заснованих на природним материјалима као што су шећер, биљна уља и екстракти биљака.

Упркос томе што не постоје конкретне обавезе које би настале као резултат недавне Конференције о клими у Копенхагену, еколошка питања све више покрећу купци хемијских технологија који траже одрживе процесе и производе. Постоји очигледна шанса за хемијску индустрију Европе да оствари профит на рачун своје технолошке предности и обезбиједи глобално вођство у области одрживог развоја.

За хемијску индустрију је још један параметар од посебног значаја а то је број дипломираних хемијских инжењера и дипломаца у сродним областима. Високо квалификовани људски ресурси су од виталног значаја за европске хемијске компаније: у просјеку 32% њихових запослених је достигало трећи ниво образовања у поређењу са просјеком од 26% у другим индустријама.

Међутим, у последњој декади забиљежен је озбиљан пад броја европских студената који узимају Хемијско инжењерство на трећем нивоу образовања. Хемија је данас на последњем мјесту на листи најпожељнијих предмета у средњој школи. Током истог периода, истраживања су показала да постоји драстичан раст броја дипломираних хемијских инжењера у Азији. Европске хемијске компаније су свјесне посљедица уколико се овакав тренд настави.

На срећу, ЕУ има један од најразвијенијих и најуспјешнијих образовних система у свијету. Хемијске компаније би требало да искористе прилику и удруже снаге са владама и приватним организацијама како би подстакле ученике да се укључе у области које подржавају хемијску индустрију.

3.3. Јачање односа са купцима

Европске хемијске компаније треба да теже проширивању своје дјелатности ван граница европског тржишта, да обезбјеђују базне производе и такмичење у цијенама. Сада је вријеме да се фокусирају на успјех својих купаца. То би могло да подразумева стратешка партнерства и удружене иницијативе са инжењерима, истраживачима и другим стручњацима из различитих компанија које раде заједно на пројектима истраживања и развоја.

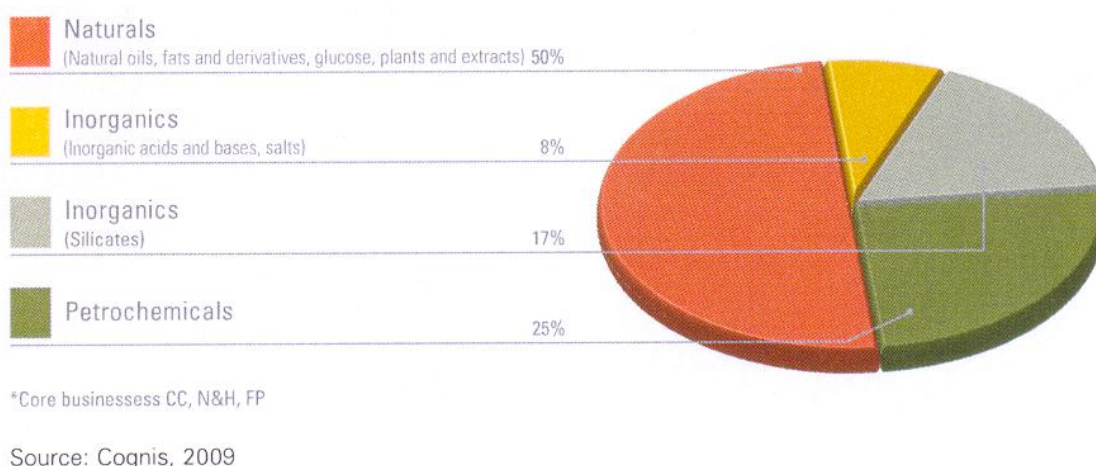
Користи од ових иницијатива су очигледне, али оне такође захтијевају нове стратегије и ставове од стране компанија. Мора се задржати продаја фокусирана на додатној вриједности кроз чврсте везе са купцима прије него ли се компаније увуку у борбу са ривалским произвођачима јефтинијих и мање квалитетних производа.

3.4. Развивање односа кроз заједничке подухвате

Европске хемијске компаније могу да развијају заједничке подухвате и стратешке савезе са конкуренцијом на Средњем Истоку како би добили приступ сировинама а у Кини би требало развити присуство на локалном тржишту.

Најуспјешније европске хемијске компаније у наредним годинама треба да буду прве које прихватају промјену у глобалној индустрији и стекну позицију за искоришћење прилике. Заједнички односи подразумевају елемент размјене, а за европске хемијске компаније је изазов како утврдити споразуме који ће им омогућити бенефиције а да не изгубе дио своје технолошке доминације и тако сачувају дугорочну конкурентност.

4. СТУДИЈА СЛУЧАЈА *COGNIS* - ЈЕДНА ФЛЕКСИБИЛНА СТРАТЕГИЈА



Слика 14. Сировинска база *Cognis*-а 2008.

Компанија *Cognis* са сједиштем у Манхајму један је од свјестких лидера у специјализованим хемикалијама, те обезбјеђује сировине и састојке за производе личне и кућне његе, исхрану и здравље, као и за одређен број других индустрија као што су превлаке, мазива, пољопривреда и производња.

Cognis је један од лидера у новим еколошким рјешењима у хемијској индустрији који усјмерава своје активности ка високом нивоу одрживости и употреби природних сировина и састојака.

Стратегија коју је усвојила ова европска хемијска компанија нуди неколико предности. Нпр. употреба природних сировина као што су масти и биљни екстракти је знатно смањила зависност од петрохемијских сировина са Средњег Истока. Поред тога, те сировине се прикупљају у више земаља широм Азије, Пацифика и Јужне Америке чиме је смањена зависност од било које појединачне регије.

Cognis се такође побринуо да учврсти своје присуство на новим тржиштима као што је кинеско, што опет омогућава да препозна "брзорећућа" тржишта специјализованих производа и потрошачких роба. Компанија увиђа да би вријеме и трошкови потребни за производњу производа у Европи и њихову отпрему у Азију нанјели штету њеном положају у односу на конкуренцију. Зато се *Cognis* фокусирао на ширење свог присуства у Азији изградњом постројења и заједничким подухватима са локалним компанијама.

У својим европским постројењима, *Cognis* наставља да развија ефикасније производне процесе како би смањео трошкове и побољшао положај у односу на законску регулативу. Као што је случај и са осталим европским хемијским компанијама, он може обезбиједити чврсту подлогу у истраживачко-развојном сектору да његови производи буду јака конкуренција на свјетском тржишту.

Richard Ridinger извршни предсједник компаније Care Chemicals недавно је кратко изложио ситуацију у којој се налазе европске хемијске компаније. У Европи постоје јединствени изазови али и јединствене предности по питању технологије, иновација и флексибилности. Оне хемијске компаније које вриједно раде како би направиле баланс између одрживости, квалитета и цијене, биће успјешне.

5. СТУДИЈА СЛУЧАЈА BASF-VAERBUND MANUFACTURING

Компанија *BASF* са сједиштем у *Ludwigshafen*-у једна је од водећих хемијских компанија у свијету са производњом и продајним објектима у многим економским регијама. *BASF* портфолио садржи производњу хемикалија, пластике, производе високог квалитета и перформанси, производе за пољопривреду, нафте и гаса.

BASF је нашироко познат као оснивач концепта *Verbund* (њемачки – савез) производње. Широм свијета, *BASF* води шест *Verbund* локација и око 330 производних локација. У *Verbund* -у производна постројења су интелигентно повезана како би се уштедјели ресурси и енергија. Највећа *Verbund* локација *BASF* групе се налази у *Ludwigshafenu*. Ту је концепт *Verbund* развијен и оптимизиран прије него што је примјењен на другим локацијама широм свијета.

BASF процјењује да се годишње уштеди више од 500 милиона еура само на локацији у *Ludwigshafenu*. Повезивањем постројења у производни *Verbund* омогућава стварање ефикасних ланаца додатне вриједности почевши од базних хемикалија до производа високе вриједности као што су пластика и производи за заштиту биља. Поред тога, нус производи из једног постројења се могу користити као сировине у неком другом постројењу. Производни погони су повезани комплексном мрежом цијеви која представља еколошки метод транспорта сировина и енергије на брз и сигуран начин.

Принцип *Verbund* се односи и на енергију. У енергетском *Verbund*-у вишак топлоте који настаје у хемијским реакцијама се аутоматски претава у пару и затим убацује у парну мрежу како би се искористила у другим постројењима.

Јака сарадња између компанија и ефикасне *Verbund* структуре унутар сваке компаније, као и оптимизација логистике и инфраструктуре, имаће главну улогу у будућности европске хемиске индустрије.

II) БУДУЋНОСТ ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ САД

Први наговјештај кризе хемијске индустрије у САД десио се током 2007/2008 године. Дошло је до наглог пораста цијена сировина. У почетку је то изгледало као позната шема синусоиде, док се касније није схватило да је у питању нова парадигма која води трајном губитку предности САД над конкурентима. Нарочито је ово видљиво у производњи петрохемијских, и осталих у њиховом ланцу, производа. Убрзани пад на тржишту америчке индустрије некретнина и аутомобила, средином 2008. године, био је знак глобалне економске кризе.

1. Нафта, природни гас и енергија

Хемијска индустрија САД у великој мјери зависи од нафте и природног гаса који, процјењује се, представља 90% њених залиха сировина. Уз то, ова индустрија у великој мјери користи енергенте и то са сталним повећањем ефикасности. САД су велики увозник нафте и гаса иако и мају и споствене значајне резерве ових сировина. Предвиђа се, да ће се зависност САД од увоза нафте и гаса задржати на нивоу 60% од укупних потреба земље у наредне двије деценије. Ова прогноза се ослања на повећање производње нафте у Мексичком заливу и другим мјестима, као и на растућу производњу горива из обновљивих извора.

2. Хемијске сировине и горива

Савремена свјетска хемијска индустрија се у највећој мјери заснива на петрохемијским сировинама што представља еволуцију која је почела од биљних материјала и угља а одвија се током XX вијека. До ове еволуције је дошло јер петрохемијске сировине нуде знатне финансијске погодности у процесу добивања, прераде, складиштења и транспорта.

Постоји, данас, снажна тежња за интеграцијом комплетне технологије до коначних производа у земљама са сувереним власништвом над ресурсима, првенствено у Персијском заливу. У томе, предњачи Саудијска Арабија а и друге земље са богатим залихама нафте и гаса.

Иницијативе за производњу производа "Зелене хемије" су добро дошле јер су добар начин да се смањи зависност САД у увозу нафте и гаса, али до сада није било значајнијег комерцијалног помака. Најјача иницијатива је била производња етанола из кукуруза, који се мијеша са бензином (10%). Овај програм са етанолом има више проблематичних елемената. Прво, етанол је много скупљи од бензина, те захтијева велику субвенцију владе да би имао цијену као бензин. Примарни извор етанола је Бразил гдје је јефтинији јер се производи из шећерне трске. Потребна је заштита од увозног етанола. Друго, етанол сагоријевањем пружа мању снагу од бензина тако да се губи на ефикасности мотора. Треће, овај програм подразумијева да се 30% производње кукуруза, претходно коришћеног за храну, преусмјери за добивање само 4% америчког моторног горива, уз пратећи велики скок цијена хране. Четврто, постоје увјерљиви докази да укупна емисија гасова стаклене баште употребом етанола из кукуруза резултује са стварањем CO₂.

3. Биополимери

Под појмом *обновљиве сировине* подразумијевају се у ужем смислу производи биљног поријекла, односно производи биосинтезе, који се користе као сировине. У обновљиве сировине у ширем смислу се могу сврстати производи животињског поријекла као што су вуна, крзно, кожа, кости и масти. Обновљиве сировине све више добијају на значају као основне сировине за хемијску индустрију и као енергенти. Основне обновљиве сировине биљног поријекла, које се користе у производњи биополимера су: дрво (целулоза, лигнин), скроб, шећер и биљна уља.

Биополимери су представљени као алтернатива конвенционалним нафтним и гасним полимерима, али послије пажљиве анализе испостваља се да имају озбиљне мане које у коријену сасијецају сваку могућност њихове употребе. Ти полимери, као што су полилактид (PLA) и полихидроксиалканоати (PHA), праве се од кукуруза гајеног у САД уз велике субвенције владе. Имају ограничену примјену због ниских температура примјене. Кукуруз као пољопривредни производ је подложен пратећим промјенама цијене због лоших временских услова а и шеме субвенције се могу мијењати. Све то умањује дугорочну конкурентност биополимера на мјестима гдје су замјенски ресурси.

Биополимери, упркос тренутној маркетиншкој промоцији, нису уопште нови. Први материјал који спада у ову групу била је природна гума. Следећи најстарији термопластични материјал био је нитроцелулоза. Затим слиједе целулозни полимери целофан и вјештачка свила. Затим се производи најлон (полиамид) на бази основне сировине рицинусовог уља (1930.год.). Преко милион тона рицинусовог уља се произведе годишње и то 93% од тога у Индији, Кини и Бразилу. САД су престале са комерцијалном производњом 1970. године.

Полилактид (PLA) је имао највише публицитета од свих зелених полимера. Овај материјал је већ дуго присутан а никако да понуди убједљиву предност са својом цијеном ако се пореди са конвенционалним полимерима.

Једини зелени полимер, који се до сада учинио конкурентним у погледу цијене, се производи у Бразилу а не у САД. Сировина за њега је шећерна трска из које се добија етанол. Он се може прерадити у етилен као основну сировину за производњу полиетилена. Капацитети полиетилена се већ граде из ових сировина.

4. Одрживост

Многи од проблема проистичу из преовлађујуће слике несигурног наслеђа под називом "одрживост". Овај израз је почео да означава проналажење начина да се избјегне употреба минералних ресурса као што су нафта, природни гас, угаљ или чак уранијум, јер у свијету понестаје ових сировина. Ово мишљење нема никакву подлогу у основној економској теорији. Она каже да су сви ресурси недовољни, јер је за њихово налажење и експлоатацију потребно вријеме. А то вријеме и уложени рад се изражава кроз цијену. Нема ничег лошег у томе да се радије користе материјали биолошког поријекла него минералног, али радити то без обзира на цијену и економске резултате значи замијенити научно образложење жељама

Теорија одрживости се заснива на претпоставци да ће нафта, гас и угаљ бити потрошени у оквиру нашег животног вијека и да су они зато "неодрживи" ресурси који морају бити замијењени обновљивим, биљним ресурсима. Ово схватање је погрешно, јер не узима у обзир свеукупне разлике у цијенама, доступност, ефикасност и могућност замјене у складу са економским принципима.

Историја предвиђања остајања без ресурса је дуга. Већ је 1865. године Британска влада упозорила да ће рудници угља бити у земљи веома брзо исцрпљени. Америчка канцеларија за рударство предвидјела је 1914. године а затим 1951. године да ће САД остати без нафте у року једне деценије. Професор Пол Ерлик са Станфорд Универзитета је 1968. године предвидио масовно умирање од глади широм свијета у року од 20 година. Ниједно од ових предвиђања није остварено. Свако од њих је праћено великим публицитетом у току објављивања а скоро није ни поменуто када се није обистинило.

Прогноза да ће нафта, гас и угаљ бити сасвим потрошени и недоступни као хемијске сировине до средине или краја овог вијека је понављање претходних погрешних размишљања којима су се одликовале такве прогнозе. Ови ресурси ће вјероватно коштати више али то неће довести до краја њихову употребу, већ само подићи ниво њиховог кориштења на највишу вриједност. То може али и не мора подразумевати употребу фосилних горива за транспорт и производњу енергије у великом обиму. Министар за нафту Саудијске Арабије шеик Заки Јамани је то сажето објаснио: "Камено доба се није завршило због недостатка камена и нафтно доба ће се завршити много прије него што останемо без нафте".

Будућност хемијске индустрије САД ће у великој мјери бити одређена потезима америчке владе. Дуги низ година је влада подржавала "свеуслугну економију" гдје је производња сведена на минимум због бриге за животну средину. Међутим, економска теорија такав концепт третира као погрешан јер се **богатство** само ствара искоришћавањем ресурса и производњом. Услуге само прерасподјелују већ створено богатство. Интелектуалне творевине нпр., изуми, иновације и компјутерски софтвер такође су потенцијални извор богатства али оне одмах постану глобализоване због своје природе. **Није довољно само створити нешто ново-оно мора бити примијењено да би имало вриједност.** И ово значи да је производња суштински елеменат стварања богатства.

*

* *

Хемијска индустрија САД суочена је са забрињавајућом будућношћу ако не дође до неке значајне промјене у политици. Хемијска производња у САД је већ спала на друго мјесто у свијету, иза групе произвођача Европске Уније. Погрешна политика подрзумијева

забрану развоја домаћих залиха нафте и гаса, одобравање раста цијена енергије и пореску стопу другу по висини међу индустријски развијеним земљама.

Распрострањено интересовање за развијањем "зелене" хемијске производње су важни мотиви. Већина биолошких производа захтијева субвенције владе. Забрињава чињеница да неки од ових производа који су понуђени као рјешење за смањење стварања CO₂ не могу да докажу да то и јесу. Ознака "зелено" често се своди на маркетиншку промоцију.

У исто вријеме, новца за хемијска истраживања у САД је све мање. Ово иде уз смањење броја запослених у компанијама које тако реагују на смањену тражњу. Незапосленост за стручњаке из релевантне области је порасла четири пута у задњих 25 година. Само су хемијски инжењери доживјели пораст плата а стопа незапослености износи четвртину од стопе незапослености хемичара.

Izvor: Roger F. Jones, *The Future of the US Chemical Industry*, ACS Symposium Series 1026, American Chemical Society, 2009.

III) СПЕЦИФИЧНОСТИ РАЗВОЈА ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ

1. Структура хемијске индустрије Републике Српске

У оквиру прерађивачке индустрије, по званичној номенклатури која се примјењује у Републици Српској, у овом раду разматрају се следеће гране:

- Грана 24 – Производња хемикалија, хемијских производа и синтетичких влакана,
- Грана 25 – Производња производа од гуме и пластичних маса,
- Грана 26 – Производња производа од осталих неметалних минерала и
- Грана 37 – Рециклажа.

Ове гране прерађивачке индустрије, уз још неке, као нпр. производња целулозе и папира, нафтна и петрохемијска индустрија, производња деривата хемијске прераде угља и дрвета и прерада коже, чине *хемијску индустрију* у ширем смислу. Хемијска индустрија производи материјале какве природа не познаје, без којих се савремени живот човјека и његова егзистенција не може ни замислити. Опште позната је спознаја о улози и значају хемијских производа у свакодневном животу. Не треба посебно доказивати да свијет не би имао производњу хране коју има без развијене хемије, као ни производњу обуће и одјеће, транспортних средстава, лијекова, средстава за прање итд. Продужење просјечног вијека, човјек колико дугује развоју медицине и животног стандарда, толико и развоју хемијске индустрије, што са собом носи социјалне, културне, производне, развојне и друге позитивне посљедице. Познато је да је развој хемијске индустрије уткан у развој практично свих других индустријских и привредних грана у свијету, јер она директно даје испод 10% финалних производа, а преосталих више од 90% служи као улаз свим другим индустријским гранама, укључујући и саму хемијску индустрију.

У бившој СФР Југославији индустрија је, у извијесном смислу, била оправдано повлашћена привредна дјелатност, као и примарни чинилац развоја. Тако је и у тадашњој републици Босни и Херцеговини развој индустрије био више наглашен. Сразмјерно томе, учешће индустрије у тадашњем друштвеном производу било је преко 45%, а 95% укупног извоза су чинили индустријски производи. Учешће БиХ у друштвеном производу СФРЈ у индустрији било је 14.9%, односно веће него на нивоу укупне привреде. Босна и Херцеговина је 1991. године остварила суфицит у трговинској размјени са свијетом, и са БДП по глави становника од око 2,400 америчких долара сврстана је у средње развијене државе у свијету. Процјењује се да је БиХ 1991. године технолошки заостајала за свијетом око 20 година.

У индустрији БиХ било је ангажовано 17% укупне запослености у индустрији СФРЈ. Јасно је, према овим подацима, шта је индустрија значила за бившу БиХ. У оквиру индустрије, прерађивачка индустрија је заузимала такође значајно мјесто, а посебно се то односи на хемијску индустрију. Били су инсталирани знатни капацитети базне органске хемије (полиоли 20,000 t/g, полиуретани 18,000 t/g, анхидрид малеинске киселине 9000 t/g, анхидрид фталне киселине 16,000 t/g), вјештачких влакана (полиестерска влакна 5,000 t/g, вискозна влакна 25,000 t/g), вјештачких ђубрива (амонијак, азотна киселина, КАН), хлора и алкалија (хлоралкална електролиза 36,000 t/g хлора, производња соде по *Solvey-u*), алумосиликатног комплекса (глиница, водено стакло, зеолити) и хемијско-целулозног комплекса.

Након распада СФРЈ и четворогодишњих ратних дејстава, ново уставно-правно уређење Босне и Херцеговине успоставља два ентитета и два нова законодавно-правно одвојена привредна система. Предузећа у цјелини, или дијелови великих индустријских комплекса, укључена су у привредни систем ентитета на затеченој локацији. Сва предузећа хемијске индустрије, претходно већ поменута, затечена на простору Републике Српске, а није их много, подвргнута су приватизацији по законима Републике Српске. Поред тога, већи дио тих затечених предузећа у Републици Српској (Инцел нпр.) у новим геополитичким условима и у минимизираним тржишном простору није успио сачувати и покренути своје производне програме. Сличан случај се десио и у неким другим републикама СФРЈ. Зато данас у Републици Српској мало шта се има од озбиљне хемијске индустрије. Уосталом, задатак ове анализе је да прикаже реално стање данас и могућности развоја.

У оквиру прерађивачке индустрије овдје се разматрају гране 24, 25, 26 и 37, које учествују у стварању бруто додате вриједности 2008. године са свега 9,31%, односно грана 24 са 1,26%, грана 25 са 2,83%, грана 26 са 2,79%, те грана 37 са 0,73 процента. Ови, као и мноштво других релевантних показатеља, приказани су у наредном излагању уз помоћ одговарајућих табела, графикана и закључака за сваку од наведених грана.

2. Визија развоја

Визија је став о жељеној будућности предузећа или гране у оквиру подручја пословања које је дефинисано мисијом. Она се заснива на увјерењу да се може утицати на будућност. Јасна визија треба да мотивише и усмјерава на акцију која ће омогућити квалитетну промјену. Визија се формулише у складу са оним што се жели постићи у будућности.

Период до 2015. године је период транзиције, припреме за чланство БиХ у ЕУ. Реално је очекивати да ће на крају споменутог периода РС по свим елементима бити усклађена с европском правном стечевином, као једна од европских регија, те да ће имати развојне могућности усклађене с географским положајем, те природним и друштвеним ресурсима. Развој подручја прерађивачке индустрије пратиће потребе РС у коришћењу довољних количина домаће сировине, потребном технолошком развоју, извршавању обавеза очувања околине, те повећању ефикасности коришћења извора.

У Републици Српској, као резултат интензивног развоја прерађивачке индустрије прије рата, остали су бројни капацитети са изграђеном инфраструктуром, индустријском традицијом и обученом радном снагом. Већина тих капацитета више није у функцији и представља "мртав капитал" јер није економски оправдано улагање у њихова оживљавања. Међутим, могуће је искористити постојећу инфраструктуру (земљиште, зграде, и сл.) за подизање нових мањих капацитета прерађивачке индустрије.

Поједине гране прерађивачке индустрије немају дефинисану своју специфичну ужу визију, али она би могла да изгледа:

Грана 24 – Производња хемикалија, хемијских производа и синтетичких влакана полази од сложености прилика на веома турбулентном тржишту, које условљава потребу сагледавања шанси које стоје пословним субјектима на располагању, а чије су појединачне снаге веома ограничене у односу на оштру конкуренцију која влада на отвореном тржишту. Уситњени прерађивачи у овој грани не могу се одупријети конкуренцији великих пословних система у развијеним земљама, који својим производним програмима производе исте или сродне врсте робе. Зато је неопходно да се будући технолошки развој и стицање што повољнијег положаја у тржишном и друштвеном окружењу заснива на расположивим условима пословања, али и могућностима које се стварају пред овим привредним субјектима, као носиоцима једне од битних активности на задовољавању репродукционе и финалне потрошње широким асортиманом производа, као што су боје, пигменти, лакови, премази, затим средства за чишћење и прање и сл. С обзиром на поменуто уситњеност произвођача у овој грани прерађивачке индустрије, неопходно је искористити могућности одговарајућег тржишног потенцијала у сарадњи са крупним носиоцима производње базних компоненти, као и са пословним субјектима у сфери робног промета, који располажу мрежом малопродајних објеката. Поред тога, неопходно је будући развој пословних субјеката заснивати на сарадњи са специјализованим научно-истраживачким субјектима, који их могу усмјеравати у развоју производа, избору технологије, али и образовати њихове кадрове.

Грана 25– Производња производа од гуме и пластичних маса полази од њене постојеће позиције, њене снаге и ограничења, али и прилика које промјенљиво и непредвидиво окружење може да пружи за развој овог сегмента прерађивачке индустрије. Мали произвођачи, какви су у овој грани, не могу бити достојни конкуренти великим произвођачима из ове области који потичу из развијених земаља ни на домаћем тржишту ни у извозу. Зато ће се посвећивати стална пажња будућем технолошком развоју и стицању што повољнијег положаја у тржишном и друштвеном окружењу, заснована на рационалном коришћењу расположивих ресурса, али и адекватном искоришћењу могућности које окружење нуди овим привредним субјектима. Једна од стратегијских опција развоја гране 25 јесте одговарајућа сарадња са другим, већим произвођачима, као и сарадња са одговарајућим научно-истраживачким институцијама, у циљу адекватног избора и примене савремених технологија, као и у функцији сталне обуке запослених. Како постојећи привредни субјекти својим производним програмима не обухватају знатан број производа који су раније били заступљени у овој грани, неопходно је оживјети такве запостављене капацитете. Такође, одређени производни капацитети који су усмјерени на производњу хемијских производа, обухваћени су статистичким праћењем у другим гранама. Зато је улогом ове гране неопходно обухватити, како планирање оживљавања угашених капацитета (нпр. анхидрида фталне киселине), тако и развој дислоцираних капацитета бившег система "Содасо" (нпр. алуминијум сулфата) или додијелити праву улогу оним производима који су сврстани у друге гране прерађивачке индустрије (нпр. глинаца).

Грана 26 - Производња производа од осталих неметалних минерала располаже уситњеним капацитетима који у комплексном и променљивом тржишном окружењу не могу адекватно да се супроставе конкурентима. Ова индустријска грана производи широку лепезу производа за финалну и репродукцију потрошњу, па њен развој треба усмјерити ка што потпунијем задовољавању потреба домаћег и иностраног тржишта. С обзиром на то да се ради о грани прерађивачке индустрије за коју постоји домаћа сировинска база, као и на чињеницу да је у свијету ово једна од пропульзивних привредних дјелатности, мисија гране 26 јесте убрзање развоја, повећање обима и вриједности произвође, као и повећање вриједности извоза. Да би се то постигло, предузимаће се одговарајуће мјере укрупњавања расположивих капацитета које ће довести и до одговарајућег унапређења пословних резултата. Будући да су капацитети ове гране уситњени, користиће се могућности скалапања одговарајућег партнерства са већим привредним субјектима, како у сфери производње, тако и у сфери промета. Такође, оствариваће се сарадња са одговарајућим научно-истраживачким

институцијама, које могу бити од драгоцене помоћи приликом избора технологије и обуке запослених.

Грана 37 – Рециклажа, полази од чињенице да одрживи развој представља складан однос екологије и привреде, како би се природно богатство Републике Српске сачувало и за будуће нараштаје. Може се рећи да одрживи развој представља генерално усмерење, тежњу да се створи бољи свијет, балансирајући социјалне, економске и факторе заштите животне средине. Интензивно коришћење природних ресурса, које се све више повећава убрзањем развоја индустријске производње и све већом потрошњом, као и препуштање природи да сама регулише проблем отпада, довело је до негативних посљедица за даљи опстанак цивилизације. Важан задатак заштите и унапређења заштите животне средине и одрживог развоја је повећање контроле над стварањем отпада. У том смислу, рециклажа отпада је несумњиво најбољи и најрационалнији начин управљања отпадним материјалима. Примјеном различитих поступака рециклаже отпадних материјала смањује се трошење природних ресурса враћањем корисних материја и постиже се уштеда енергије, што указује и на значај улоге предузећа гране 37 у будућем развоју екологије и привредном и друштвеном развоју уопште. Грана 37 својим развојем ће деловати на друштво преко ефикасног рјешавања дијела еколошких проблема, насталих као посљедица загађивања животне средине отпадним материјалима и стварања услова за реализацију производње по нижим трошковима, уз смањивање обима коришћења примарних сировина.

3. Мисија хемијске индустрије РС

Мисија се дефинише као сврха постојања предузећа или гране, односно улога која се жели постићи развојем прерађивачке индустрије на подручју Републике Српске. Да би се она дефинисала на одговарајући начин, било је неопходно сагледати све предности и недостатке, процијенити потенцијале којима се располаже, карактер тржишта и промјене у окружењу. Мисија представља онај заједнички фактор који координира различите парцијалне интересе и доводи их у склад, ради обезбјеђења остваривања заједничког циља. Непостојање мисије замагљује заједнички циљ и стога се уочава неопходност њеног формулисања. Мисија анализираних грана прерађивачке индустрије се даје у наставку.

Улога пословних субјеката у грани *24- Производња хемикалија, хемијских производа и синтетичких влакана* састоји се у снабдијевању домаћег тржишта интермедијерима за прераду у другим гранама индустрије и робом широке потрошње, као и у ослобађању потребе увоза одређених артикала чија је производња заснована на домаћим материјалним ресурсима.

Грана 25 прерађивачке индустрије-Производња производа од гуме и пластичних маса има улогу да снабдијева тржиште датим производима који служе, како за финалну, тако и за даљу репродукциону потрошњу. Развојем ове гране допринијеће се, не само бољем снабдијевању домаћег тржишта и смањењу увоза датих производа, већ и оживљавању запостављених капацитета и стварању могућности за отварање нових радних мјеста.

Пословни субјекти у грани *26- Производња производа од осталих неметалних минерала* имају улогу да снабдијевају домаће тржиште одговарајућим производима финалне и репродукционе потрошње. С обзиром на то да коришћење неметалних ресурса у свим државама има тенденцију раста, експлоатација и прерада ових ресурса требало би да има једно од кључних мјеста у стратегији укупног привредног развоја Републике Српске.

Мисија гране *37-Рециклажа* се заснива на чињеници да је управљање чврстим отпадом дјелатност која укључује контролу настајања, чувања, сакупљања, трансфера и транспорта, процесирање и одлагање чврстог отпада. Њена се улога огледа у настојању да се реализују све неопходне активности које се тичу: евидентирања количина и локација рециклабилног материјала, истраживања могућности његовог регионалног сакупљања, сортирања, транспорта, третмана или одлагања, као и утврђивање услова поступања са тим материјалом на начин који је најмање ризичан за људско здравље и животну средину.

Посебно је значајно усмјерити пажњу на истраживање технологија рециклаже, јер током рециклаже долази до промјена карактеристика отпада. Ове технологије су везане за смањење запремине отпада, олакшавање руковања и прераду отпадних материјала у специфичним производним процесима. Да би се остварила дата мисија, привредни субјекти гране 37 морају бити у ситуацији да извршавају своју мисију, што значи да им треба обезбиједити одговарајућа средства и услове пословања. Дјелатност гране 37 посебно ће се усмјерити на рјешавање проблема постојећих дивљих одлагалишта, као и на рјешавање проблема комуналног чврстог отпада који се ствара и емитује у сеоским домаћинствима. Мисија ове гране биће утолико ефикасније испуњена уколико се предузму превентивне мјере које укључују образовање, повећање друштвене свијести, учешће у доношењу одлука, доношење ефикасних закона, уз могуће смањење настанка и емисије чврстог отпада.

4. Развојни циљеви

Циљеви одражавају аспирације предузећа или гране у будућности и они су корак даље у разради и испуњавању мисије. Када су прецизно формулисани усмјеравају и све његове институционалне (организационе) јединице ка извршењу заједничког посла. У наставку су формулисани циљеви грана које се овдје обрађују.

За грану 24 - *Производња хемикалија, хемијских производа и синтетичких влакана*, идентификован је следећи *општи циљ* овог стратешког плана: рационално задовољавање домаћих потреба за широким асортиманом производа намијењених финалној, односно репродукционој потрошњи. Тиме треба да се допринесе смањењу зависности домаће потрошње од увоза. Постојећи привредни субјекти, статистички обухваћени овом граном, представљају, претежно, мала предузећа чије пословање је релативно флексибилно, како по обиму, тако и по асортиману производа па је значајно за развој ове гране повећање могућности новог запошљавања, посебно латентних вишкова радне снаге.

Конкретније, могу се поставити следећи *специфични циљеви* развоја гране 24:

- Повећати производњу производа за рационално задовољавање домаћих потреба, како у финалној тако и у репродукционој потрошњи за 20-30%;
- Повећати извоз, због одређене економске добити и због потребе уравнотежавања спољнотрговинске размјене, најмање за 30%;
- Смањити зависности од увозних хемијских производа разних асортимана, квалитета и карактеристика, што у наредном периоду подразумијева смањење увоза за 20-30%;
- Рационализовати потрошњу минералних и природних ресурса, што подразумијева постизање степена утршка сировина и енергије на нивоу свјетских стандарда;
- Повећати могућност новог запошљавања радне снаге.

Општи циљ развоја гране 25 – *Производња производа од гуме и пластичних маса* јесте рационално задовољавање домаћих потреба за широким асортиманом производа намијењених како финалној тако и репродукционој потрошњи. Дати циљ требало би да допринесе потпунијем задовољавању потреба домаћег тржишта и смањењу зависности домаће потрошње од увоза. Развојем гране 25 и повећањем обима и вриједности њене производње реализовао би се и повећање запослености, посебно латентних вишкова радне снаге. Међутим, флексибилност малих и средњих предузећа, у смислу бржег прилагођавања одређеним захтјевима из окружења, као и асортимана и обима производње, могла би да буде њихова компаративна предност.

За грану 25 дефинисани следећи специфични развојни циљеви:

- Производња производа за рационално задовољавање домаћих потреба, како у финалној тако и у репродукционој потрошњи, у наредном периоду може да се повећа за око 20%;
- Повећати извоз најмањење за 20%, да би се уравнотежила изузетна неравномерност спољнотрговинске размјене;

- Смањити зависности од увозних сировина, што у наредном петогодишњем плану треба да доведе до тога да се увоз смањи бар за 10%;
- Рационализовати потрошњу расположивих ресурса и редуковати трошкове сировина и енергије на ниво свјетских стандарда;
- Повећати могућности новог запошљавања радне снаге.

Основни циљ развоја гране 26 – *Производња производа од осталих неметалних минерала* јесте рационално задовољавање домаћих потреба за производима намијењеним како финалној тако и репродукционој потрошњи. На тај начин допринијело би се смањењу зависности домаће потрошње од увоза и стварали услови за повећање запослености. Развојем и укрупњавањем производних капацитета ова индустријска грана могла би да повећа и вриједност свог извоза, чиме би побољшала спољнотрговински биланс, који тренутно није најповољнији.

С обзиром на речено, специфични развојни циљеви гране 26 могу се дефинисати као следећи:

- Ефикасна производња производа за рационално задовољавање домаћих потреба, како у финалној тако и у репродукционој потрошњи, у наредном петогодишњем периоду треба да се повећа за 20-30%;
- Смањити увозну зависност и повећати вриједности извоза, како у циљу реализације одређене економске добити тако и због потребе уравнотежавања спољнотрговинске размјене;
- Рационализовати потрошњу минералних и природних ресурса и редуковати утрошак сировина и енергије на ниво свјетских стандарда;
- Повећати могућности новог запошљавања радне снаге.

Општи циљ гране 37-*Рециклажа* јесте да својим активностима ограничи проблеме загађивања животне средине, као и да допринесе уштеди природних извора сировина, који често постају недовољни са интензивно растућим трошковима.

Квантификацијом напријед изложеног могу се специфични циљеви гране 37 свести на:

- ускладити постојеће и донијети нове прописе из области управљања индустријским и комуналним отпадом;
- донијети регионалне и локалне планове управљања отпадом;
- успостављање организационог система рециклаже и подстицање искоришћавања отпада;
- изградити инфраструктуру за управљање комуналним и опасним отпадом (регионалне депоније, постројења за рециклажу разних врста отпада, постројења за компостирање и анаеробну дигестију, постројења за третман опасног отпада, постројења за искоришћење енергије из отпада и др.);
- санирати постојећа сметлишта комуналног отпада и локације опасног отпада и
- образовати грађане и развијати свијест за рјешавање проблема управљања отпадом.

5. Стратегија развоја

Законодавство Републике Српске уз Устав Републике Српске, те Устав Босне и Херцеговине, из којих произлази надлежност институција РС за подручје прерађивачке индустрије, основне правне изворе права РС чине Закон о привредним друштвима, као кључни законски пропис за предузећа, Закон о страним улагањима и Закон о јавном приватном партнерству. Правним прописима који уређују област, дефинисан је и правни статус те овлашћења и надлежности институција које су задужене за развој и планирање, функционисање, регулисање и надзор прерађивачке индустрије Републике Српске.

Међународни уговори које је потписала Босна и Херцеговина, а који су склопљени, потврђени и објављени у складу са уставним актима и који су на снази, такође су дио правног

система БиХ, односно РС, којим је уређена област. Споразум СЕФТА потписан 2006. године којим се стране обавезују да ће успоставити подручје слободне трговине у складу са релевантним правилима и процедурама WTO-а, те Споразум о стабилизацији и придруживању потписан 2008. године којим се БиХ потврђује статус потенцијалног кандидата за чланство у Европској унији.

У складу са преузетим међународним обавезама, Република Српска треба имплементирати у свој правни оквир правна рјешења садржана у наслеђу Уније, те градити и ускладити свој правни оквир са захтјевима и препорукама Европске комисије, водећи рачуна о својим специфичностима те економском и друштвеном развоју.

Као што је већ речено, поједине одредбе које у различитим законима регулишу, или се дотичу питања прерађивачке индустрије, су често у колизији, а и сами периоди у којима су доносили говоре о неусаглашености ових докумената са савременим трендовима тржишне привреде.

Нормативне активности у законодавном оквиру нужне за реализацију стратешких, односно оперативних циљева развоја прерађивачке индустрије у РС, имајући у виду међународне обавезе и постојећа ограничења, су:

- 1) Имплементација и унапређење постојећег правног оквира, те хармонизација правног оквира с правним наслеђем ЕУ за сектор треба да обезбиједе развој домаће минералне економије у складу са расположивим природним ресурсима, али и другим факторима производње;
- 2) У циљу лакшег спровођења и подизања стандарда заштите животне средине, доношење подзаконских аката у складу са Законом о заштити вода, тла и ваздуха;
- 3) Имплементација међународних стандарда квалитета производње, производа и материјалних инпута;
- 4) Доношење прописа за ефикасну регистрацију и пререгистрацију предузећа;
- 5) Избјегавање честе промјене прописа и, с тим у вези, промјене услова пословања;
- 6) Доношење прописа о заштити стратешких производа и подстицања извоза тих производа;

Стратегија развоја прерађивачке индустрије. Основ за оптимално управљање ресурсима је ова стратегија која треба да обухвати минимални период 5-10 година, а треба да је донесе Народна скупштина РС. Овај документ треба имати официјелни (државни) карактер, да се заснива на принципима и концепцији одрживог развоја, а његова успјешна, континуирана реализација зависи од постојања савремене транспарентне законске регулативе.

Унапређење институционалног оквира. Управљање сектором је организовано у Министарству индустрије, енергетике и рударства у коме је за ове послове надлежан Ресор за дрвопрерађивачку, целулозно-папирну, хемијску и графичку индустрију и индустрију текстила, коже и обуће. Поред наведеног ресора, за овај комплекс су значајне и неке друге институције чији рад треба организовати или унаприједити:

- *Агенција за мала и средња предузећа,*
- *Комисија за концесије,*
- *Кластери.*

Без одговарајућег институционалног оквира нема успјешног провођења стратегије.

5.1. Тржиште сировина, цијене и сигурност снабдијевања

Привредни субјекти гране 24 и 25 прерађивачке индустрије у набавци сировина за производњу су увозно оријентисане. Ради се о сировинама или полупроизводима које су углавном берзанска роба и чије цијене, у великој мјери, зависе од цијена сирове нафте на свјетском тржишту. Имајући у виду уситњеност ових произвођача из грана и стање

њиховог обртног капитала, увоз ових сировина је углавном условљен авансним плаћањем. С обзиром да се сировине најчешће набављају путем посредничких трговачких кућа, то истовремено повећава улазну цијену, што оптерећује готов производ и смањује њихову конкурентност. Могући излаз из ових потешкоћа је *укрупњавање производних субјеката*, барем у дијелу набавке сировина што би давало гаранцију за сигурнију набавку и повољнију цијену истих. Такође, могуће је да одређени број производних предузећа путем чврстих уговора ради на производњи полупроизвода из ове области и тиме омогући сигурније снабдијевање (нпр. сирове гуме, хемикалија, компонената за производе од пластике, пунила итд.), или да се формирају одговарајући кластери.

Привредни субјекти гране 26 су мање зависне од увоза сировина, с обзиром да РС посједује одређене сировинске ресурсе (глина, камен, бентонит, доломит, магнезит, пигменти, гипс, креда, шљунак и др.).

Како се ради о производима који су по потрошњи доста везани за грађевинарство и сезонског су карактера, то су цијене и инпута и аутпута везане за тражњу, што ствара несигурност у самом пословању. Излаз треба тражити у *повезивању предузећа* ове гране и већем извозу, посебно у државне бивше Југославије, ради смањења трошкова транспорта, као и у већем степену финализације и ширем асортиману готових производа.

Предузећа из гране 37 за своје пословање у највећој мјери имају обезбијеђене улазне сировине на домаћем тржишту, чије су цијене релативно стабилне. Сигурност пласмана прикупљеног индустријског, комуналног и другог отпада зависиће од:

- степена организованости ових предузећа на ширем терену,
- законских рјешења која ће оптеретити произвођаче отпада са адекватним надокнадама,
- стимулативних мјера Владе РС за субјекте ове гране и
- већим степеном од модернизације у процесу прикупљања, сортирања и примјени отпадног материјала.

Када су у питању репроматеријали и опрема, све гране ове прерађивачке индустрије су зависне од увоза. С обзиром на обртни капитал којим располажу, јасно је да се извори морају тражити у кредитним средствима, која су још увијек веома неповољна и са становишта услова и брзине добијања, као и каматне стопе. Стога је у процесу приближавању уласка у ЕУ неопходно користити претприступне фондове за модернизацију постојећих и изградњу нових капацитета. Та шанса је посебно интересантна за грану 37.

5.2. Преструктурирање и приватизација

Најсажетије речено, активности на преструктурирању подручја прерађивачке индустрије обухватиће три основне категорије: нормативне промјене, организационе промјене и власничке односе у подручја прерађивачке индустрије.

Нормативне промјене. Као што је већ истакнуто, везане су за стално праћење, преузимање и имплементацију обавеза у правцу максималне хармонизације прописа РС са легислативом ЕУ, односно за опредјељење да се у подручја прерађивачке индустрије РС имплементира најбоља пракса са европског подручја. Потребно је добро познавати директива, краткорочних и дугорочних циљеве које се жели остварити и конципирати властито законодавство. Законодавно уређен систем је претпоставка доласка озбиљних инвеститора. У цијелом периоду до 2015. године Република Српска ће пратити и прихватити нове захтјеве и препоруке Европске комисије, уважавајући специфичности домаћег тржишта и потребу осигурања одрживог привредног развоја РС.

Организационе промјене. С обзиром на достигнути ниво организације у подручју прерађивачке индустрије и постојање или оснивање нових институција, унаприједиће се управљање ресурсима. Овом ће допринијети и систем субвенционисања и подстицања

обновљивих извора и енергетске ефикасности у сектору, односно унапређење стимулације рационалног кориштетења минералних ресурса.

Власнички односи у сектору и даље ће се заснивати на недискриминаторском односу према појединим облицима власништва, који подразумева изbjегавање фаворизовања јавног интереса у односу на приватни и обрнуто. При том је нужно имати визију укупних односа у сектору, у које су укључени и власнички односи, како би се донијеле исправне одлуке.

Приватизација. У претходном периоду десиле су се структурне, законодавне и власничке промјене, различито по секторима:

- Ресурси су задржани у јавном власништву и додјељују се на кориштење концесијама;
- Рудници (вађење руда, сем угља) су приватизовани;
- Електропривреда дјеломично приватизована;
- Предузећа у подручју прерађивачке индустрије су приватизована, сем неких стратешких предузећа.

Посебно питање приватизације је динамика и садржај приватизације. За земљу у транзицији то је од посебне важности. Потребно је имати визију укупних односа у сектору, укључујући и власничке односе, како би се донијеле исправне одлуке.

Усклађујући трајно свој регулаторни оквир са правним наслијеђем ЕУ, Република Српска ће стварати и јачати претпоставке за несметано функционисање тржишта, уводити јасна, примјењива, транспарентна и недискриминирајућа правила у сектору, стављајући, на тај начин, минерално-сировински сектор у функцију дугорочно одрживог развоја.

5.3. Финансирање

Многобројни економски разлози упућују на неопходност развоја прерађивачке индустрије, па стим у вези, и грана 24, 25, 26 и 37. Економски однос према капиталу у овим гранама прерађивачке индустрије одређује, с једне стране, могућност обнављања постојећих и изградњу нових капацитета и промовише се интерес за улагање у ове гране, са друге стране. Пошто је акумулација у привредним субјектима ових грана веома ниска, онда се развој мора заснивати на улагању капитала из других извора.

Пред РС је развојно-улагачки циклус у подручје прерађивачке индустрије значајних размјера. Процјењује се да за остварење стратегије развоја наведених грана бити потребна средства у износу од 426 милиона КМ.

РС не располаже властитом акумулацијом капитала таквог нивоа па ће та средства морати тражити на међународном тржишту капитала. Влада РС ће преферирати модел финансирања инвестиција у подручје прерађивачке индустрије који доприноси остваривању главних циљева економске политике (раст БДП, ниска незапосленост, ниска и стабилна инфлација, позитивни салдо спољнотрговинског биланса) и доноси подјелу пословног ризика између домаћег и страног инвеститора.

Структуру будућих инвеститора је тешко процјењивати, јер ће главнина инвестиција бити препуштена тржишту. Иако су, дакле, могући разни модели финансирања остварења Стратегије, ради процјене економских ефеката, треба процијенити који ниво инвестиција ће предузети домаћи, а коју инострани улагачи. Код тога се највећи интерес иностраних улагача очекује код улагања у електроенергетски сектор, док се, за сада, код осталих инвестиција очекују мања инострана улагања. Домаћи улагачи инвестиције ће, предвиђа се, дјеломично финансирати из остварене акумулације, а дјеломично кредитима (на домаћем и иностраном тржишту капитала), при чему је овог часа тешко процијенити колики ће омјер тих двају извора износити.

5.4. Образовање и међународна сарадња

Добра организација универзитета у Републици Српској и постојање довољног броја факултета и средњих школа за оспособљавање кадрова у подручје прерађивачке индустрије представљају квалитетну основу за надопуну постојећих наставних програма садржајима за унапређење знања у праћењу новијих трендова и стицању нових знања. Ту се првенствено мисли на нове технологије.

Понуда садашњег образовног система у Републици Српској има много недостатака. Знатан дио популације није потпуно укључен у образовни систем. Не користе се у цјелини предности раног образовања (предшколски систем), основно образовање не пружа ученицима вјештине потребне за самостално учење, критичко мишљење и рјешавање проблема, настава не пружа довољно прилика за његовање истраживања и иновативности. Однос и структура општег и стручног образовања у средњим школама није довољно издиференциран. У систему високог образовања студира релативно велики број студената, али их мањи број завршава студиј. Примјена Болоњске декларације за сада погоршава, а не побољшава квалитет. Оснивање институција у високом образовању које послују на бази профита додатно урушава квалитет образовања. Укратко, неадекватан образовни систем у Републици Српској ће се дугорочно негативно одразити на развој нације и државе.

Систем образовања у Републици Српској треба бити:

- конкретан у складу са научним и привредним потенцијалима,
- прилагођен потребама развоја Републике Српске, односно тржишта рада (стимулисање студената за студирање техничких и природних наука),
- укључен у Европски систем образовања,
- финансиран по моделу модерних свјетских система,
- заснован на систему модерног управљања, лиценцирања и акредитације.

У подручју међународне сарадање подстакнуће се активније ангажовање на пријави потенцијалних пројеката у међународним програмима како би се институције што прије упознале и прилагодили начину рада и законодавству ЕУ, чиме би се олакшао улазак у чланство ЕУ. Ови програми такође пружају изузетну прилику за подстицање напретка и добивање стручне и финансијске помоћи у свим аспектима друштвеног развоја.

С обзиром на бројне сличности и заједничке потешкоће врло корисна може бити и билатерална сарадња са другим земљама у транзицији, како би се искористила позитивна искуства и рјешења, али и избјегле могуће грешке. Надаље, од интереса је свакако и сарадња са најразвијенијим земљама свијета, коју треба у почетку остваривати кроз школовање стручњака, заједничке истраживачке пројекте, а затим и кроз покретање и реализацију заједничких демонстрационих пројеката. У том смислу за Републику Српску би оснивање енергетске агенције могло значајно унаприједити ову међународну сарадњу те пренос знања и нових технологија.

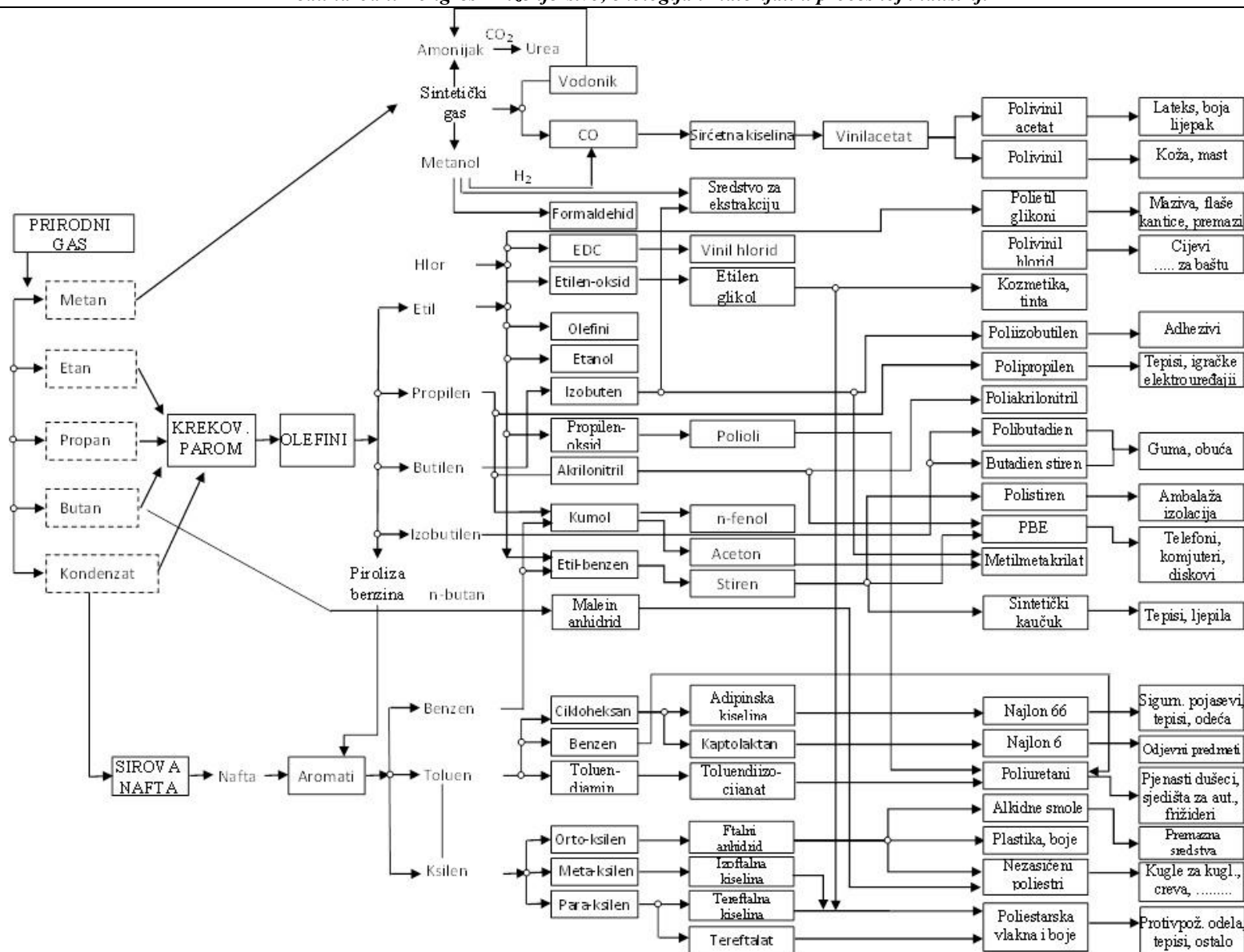
ЛИТЕРАТУРА

1. *Can the European petrochemical industry compete against emerging producers based in the Middle East*, ChemicalWeek, Septembar 21, 2009.
2. *EU chemical industry expected to follow a modest and fragile recovery in 2010*, press release, Cefic, 17 November 2009.
3. *INSIGHT: Gathering signs of recovery for chems*. ICIS, 11 March 2009.
4. *Clariant to Cut 570 Jobs*, Chemical & Engineering News, 30 November 2009.
5. *Results fall on weak demand, economy begins to stabilize*, Chemical Week, 2 November 2009.
6. *KPMG research and analysis*.
7. *The state of the European Chemicals industry*, European Commission, 2007.
8. *The European chemical industry in a worldwide perspective 2009*, Cefic.
9. *BASF*, 2008.
10. *World Chemicals market: Asia gaining ground*.

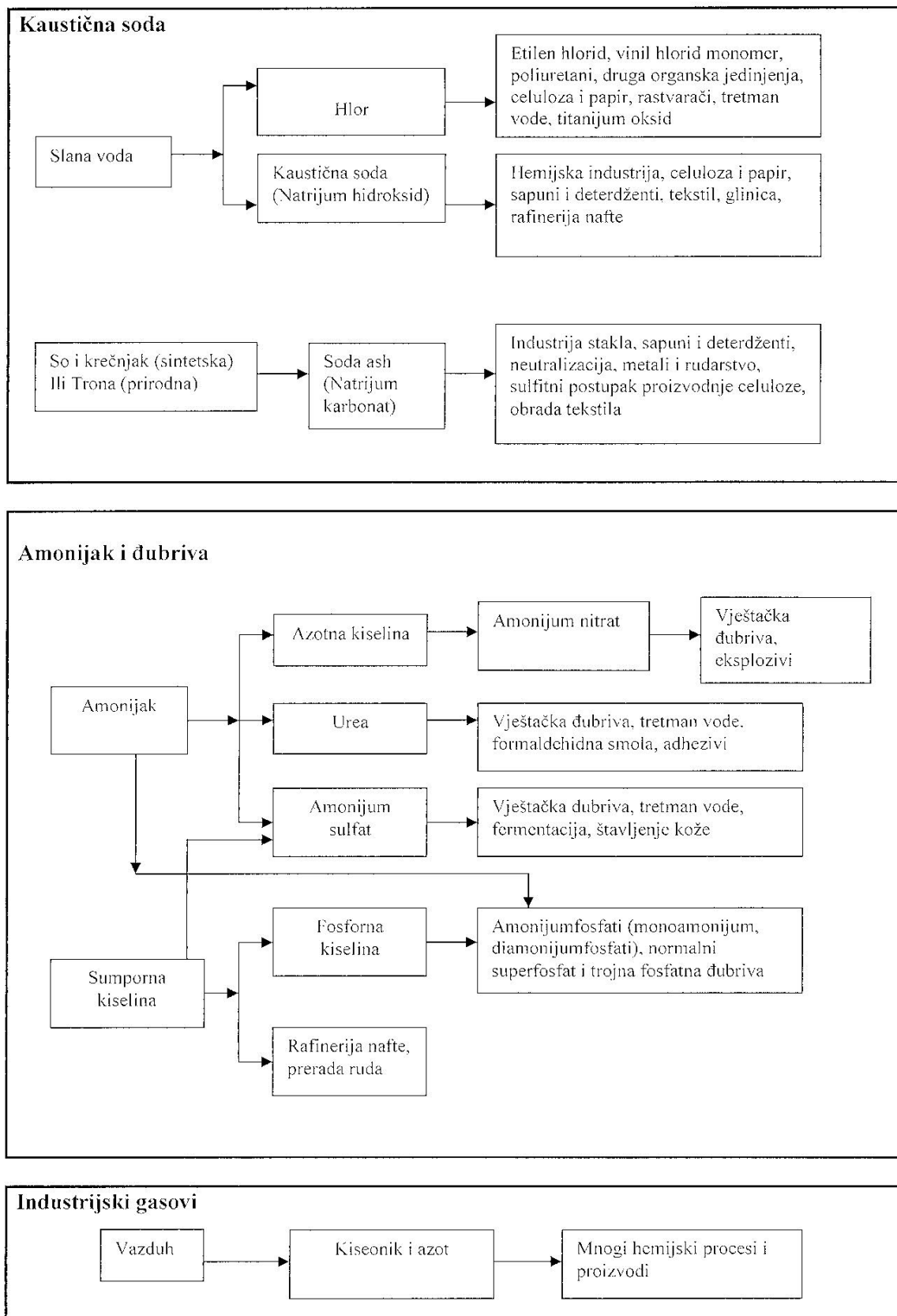
ПРИЛОГ

Slika 1. Схема органске хемијске индустрије

Slika 2. Схема неорганске хемијске индустрије



Slika 1. Shema organske hemijske industrije



Slika 2. Shema neorganske hemijske industrije



WHAT DETERMINES THE WATER QUALITY

OD ČEGA ZAVISI KVALITET VODE

Profesor dr Božo Dalmacija

*Univerzitet u Novom Sadu, Periodno-matematički fakultet,
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad*

Abstract

In natural waters as a highly complex environment, a different matter, regardless of whether they are natural water ingredients or substances which mature in water by man activity, are subject to one or several different processes. Physical, chemical or biochemical processes are determining finding shapes, behavior and fate of substances in the aquatic environment. Particularly important are: dissolution, adsorption, evaporation, photolysis, hydrolysis, oxidation-reduction, metabolic processes, and bioaccumulation. Depending on which processes are dominant in a given locality, what is the chemical composition of soil, biological activity, and human influence will determine quality of water, whether it is surface, underground or atmospheric. This paper presents the underlying processes that affect water quality. All processes are illustrated by examples.

Keywords: Water quality, surface water, underground water, sediment

Izvod

U prirodnim vodama kao izuzetno složenim sredinama, različite materije, bez obzira da li se radi o prirodnim sastojcima voda ili o supstancama koje u njih dospevaju čovekovom aktivnošću, podležu jednom ili većem broju različitih procesa. Od fizičko-hemijskih, odnosno biohemijskih procesa, koji bitno opredeljuju oblike nalaženja, ponašanje i sudbinu supstanci u vodenoj sredini posebno su značajni: rastvaranje, adsorpcija, isparavanje, fotoliza, hidroliza, oksido-redukcije, metabolitički procesi i bioakumulacija. U zavisnosti koji su procesi dominantni na datom lokalitetu, zatim kakav je hemijski sastav zemljišta, kakva je biološka aktivnost, kakav je antropogeni uticaj zavisice kvalitet vode, bilo da je ona površinska, podzemna ili se nalazi u atmosferi. U radu su prikazani osnovni procesi i mehanizmi koji utiču na kvalitet vode. Svi procesi su ilustrovani odgovarajućim primerima.

Ključne reči: Kvalitet vode, površinske vode, podzemne vode, sediment

Uvod

Voda koja se nalazi u prirodi nije "čista voda". Ona u sebi sadrži određen broj supstanci, koje mogu da budu rastvorene ili da se kao čvrste nalaze razmućene u vodi, obrazujući koloidne rastvore ili suspenzije. U toku godišnjeg hidrološkog ciklusa kvalitet površinskih voda zavisi od atmosferskih padavina, nanosa, odnosno erozije tla u slivu, naseljenosti i razvoja industrije u slivnom području. Hemijski sastav prirodne vode na Zemlji nije jedinstven. On zavisi od porekla vode, zemljišta kroz koje voda teče ili sa kojim je u dodiru, kao i od biljnih i životinjskih vrsta koje u njoj žive. Pored toga, izmena temperature u toku godišnjih doba, kao i mešanje različitih vrsta voda takođe su činioci koji utiču na smenu hemijskog sastava prirodnih voda. Usled svih ovih uticaja, hemijski sastav i sadržaj supstancija u vodama u prirodi nije stalan, čak ni u jednoj rečici, izvoru ili moru, nego se neprekidno menja u manjoj ili većoj meri.

Procesi koji utiču na hemijski sastav prirodnih voda

Prirodne vode su složeni sistemi koji sadrže materije u obliku jona i molekula, mineralna i organska jedinjenja u obliku koloida, suspenzija i emulzija. U vodi se nalaze rastvoreni gasovi koji ulaze u sastav atmosfere, a takođe i materije koje nastaju kao rezultat životnih aktivnosti vodenih organizama i procesa hemijske interakcije u samoj vodenoj sredini. Formiranje sastava prirodnih voda nastaje kao rezultat interakcije vode sa sredinom - mineralima, zemljištem i atmosferom. Pri tome se odvijaju sledeći procesi: (i) rastvaranje jedinjenja; (ii) hemijska interakcija materija sa vodom i vodenim rastvorima; (iii) biohemijske reakcije i (iv) koloidno-hemijske interakcije. Delovanje svakog navedenog procesa opredeljuje se takvim uslovima interakcija materije sa vodom kao što su temperatura, pritisak i geološke specifičnosti. Pored prirodnih procesa, na formiranje sastava površinskih, podzemnih i atmosferskih voda znatno utiče i raznovrsna ljudska delatnost.

Prvu etapu u formiranju sastava prirodnih voda predstavlja interakcija sa atmosferom. Među supstancama koje dospevaju u vode iz atmosfere nalaze se organske i mineralne materije, a takođe i čestice prašine i čađi koje se nalaze u zagađenom vazduhu. Poznato je da jedna kap kiše od 50 mg padajući sa visine od 1 km, ispira $16,3 \text{ dm}^3$ vazduha, a 1 dm^3 kišnice ispira $3,26 \cdot 10^5 \text{ dm}^3$ vazduha. Srednji sadržaj soli u atmosferskim padavinama iznosi oko 35 mg/dm^3 .

Drugom etapom formiranja sastava prirodnih voda smatra se interakcija atmosferskih padavina sa zemljišnim pokrivačem, pri čemu važna uloga pripada prisustvu biljnog pokrivača i njegovom karakteru. Da bi došlo do slivanja vode sa zemljišta potrebno je da intenzitet kiše bude jednak ili veći od 0,5 mm/minuti, a ukupna količina padavina (za popunjavanje pora u površinskom sloju zemlje) ne manja od 15 mm. Pri interakciji voda koje se slivaju niz padinu sa zemljom zapaža se ispiranje uz stvaranje suspenzija, a takođe i prelaz elektrolita u vodu. Pri razmatranju ispiranja datog jedinjenja treba uzimati u obzir faktore kao što su njegova rastvorljivost, koeficijent adsorpcije i naelektrisanja jona. Pored toga, treba imati u vidu i karakteristike zemljišta u rečnom slivu. Pri određivanju brzine ispiranja supstanci iz zemljišta i dospevanja u vodu osnovna uloga pripada sadržaju organskih materija, posebno huminskih materija. Zemljište sa visokim sadržajem organskih materija bolje vezuje većinu hemijskih jedinjenja i time smanjuje ispiranje. Na brzinu ispiranja u rečnom slivu utiču i drugi faktori, na primer, sadržaj gline u zemljištu, pH vrednost zemljišta i poroznost.

Pri interakciji vode sa zemljištem pored rastvaranja soli, zapažaju se i adsorpcija i jonska izmena. Mnoga zemljišta, a naročito černoze i treset, poseduju značajnu jonoizmenjivačku sposobnost, koja je vezana za prisustvo huminskih kiselina u njima. Rastvaranje soli, adsorpcija i jonska izmena imaju svoje mesto i pri prodiranju vode u dubinu zemljišta. Na primer, rezultat jonske izmene i adsorpcije je raspodela natrijuma i kalijuma u vodi. Kalijum se sorbuje na zemljištu (posebno za glinu), a natrijum se na njemu ne zadržava i zbog toga značajno

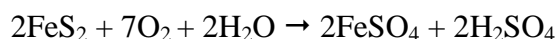
preovladava u prirodnim vodama. Dužina interakcije vode sa zemljištem i kontakt sa mineralima prilikom infiltracije uslovljavaju specifičnost sastava podzemnih voda.

Procesi interakcija između vode i minerala litosfere imali su važnu ulogu u formiranju hemijskog sastava ne samo prirodnih voda već i spoljašnjih slojeva litosfere. Kroz istorijski razvoj Zemlje minerali dospeli na njenu površinu erupcijom, bili su izloženi fizičkoj eroziji pod dejstvom vode i drugih prirodnih faktora (kolebanje temperature, isparavanje, drobljenje pri zamrzavanju vode u pukotinama), a takođe i hemijskoj eroziji kao rezultat izmene jona koji ulaze u sastav kristalne rešetke minerala vodoničnim jonima.

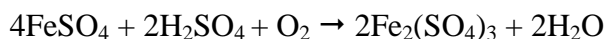
Proces površinskog raspadanja zahvata one stene i minerale koji su nestabilni pod egzogenim uslovima, tj. nisu stabilni u prisustvu vode, ugljen-dioksida i kiseonika. U prvom redu to su aluminosilikati magmatskog porekla, a zatim druge stene i minerali, ali u manjoj meri. Ovi procesi se odvijaju u litosferi i od suštinskog su značaja za proces mobilizacije i prenosa štetnih materija neorganskog porekla. Njihova uloga se ogleda u procesu oslobađanja štetnih materija tokom degradiranja i erodovanja matriksa minerala domaćina koji nosi u sebi veće ili manje koncentracije štetnih materija. Na primer, za karbonatni matriks se vezuju Ca, Mg, Fe, Cd, Ce, Mn, Sr, Ba, Cu, Pb, Zn i drugi elementi koji se tokom kisele degradacije karbonatnih stena lako oslobađaju i dospevaju u vodene tokove. Kisele degradacije karbonatnih stena se mogu prikazati sledećim hemijskim reakcijama:



Eroziji se podvrgavaju i sulfidi metala, pri čemu se u ovom slučaju proces ubrzava na račun oksidacionog dejstva kiseonika, usled čega nastaje sumporna kiselina koja pojačava dalju eroziju:

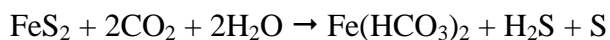


Ako je prisutan kiseonik u višku dvovalentno gvožđe se oksiduje u trovalentno:



Uzevši u obzir i hidrolizu nastalog gvožđe(III)-sulfata jasno je da dolazi do povećavanja kiselosti vode i povećanja korozionog efekta, a time i ubrzavanja procesa rastvaranja stena.

Bez prisutva kiseonika, pod uticajem ugljene kiseline rastvaranje pirita može da se dešava prema sledećoj hemijskoj jednačini:

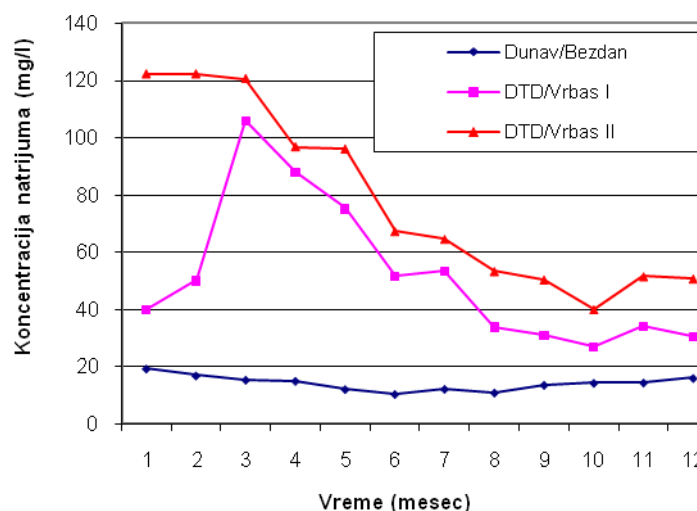


Ako se stena nađe u vlažnoj sredini koja sa sobom nosi kiseonik i razne soli rastvorene u vodi koje pomažu proces oksidacije, degradacija odmah otpočinje. Korozioni produkti rastvorni u vodi se ispiraju. U toku degradacije oksido-redukциони procesi su manje zastupljeni nego procesi hidrolize, koji zavise od kiselosti sredine. Na primer, ako karbonati sadrže tragove Cd, Cu ili Mn oni će se u rastvoru pojaviti kao sulfati.

Interakcija petrogenih minerala, od kojih su sačinjene stene, sa vodenim rastvorom naziva se opštim imenom proces degradacije ili alteracije, odnosno preobražavanje i ima za posledicu da se iz minerala lako mobilišu jednovalentni joni kao Cs^+ , Rb^+ , Na^+ i K^+ , zatim dvovalentni joni Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} ili Sr^{2+} , dok se teško mobilišu Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} ili B^{3+} . U principu postoje četiri osnovna faktora koji definišu degradacionu sposobnost vodenog rastvora

dovodi do izmene hemijskog sastava. Požari šuma i izmene vegetacionog pokrivača dovode do izmene hidrološkog stanja pojedinih oblasti, omogućavajući na taj način i izmenu u hemijskom sastavu voda i pojavu njenog zagađivanja (*Dalmacija i Agbaba, 2008*).

Antropogeni uticaj može značajno da utiče na kvalitet površinskih voda. Kao primer na slici 1 prikazan je uticaj otpadnih prehrabene industrije na kvalitet vode u Knalu Vrbas-Bezdan. Za primer je izabran količina natrijuma u vodi. Sadržaj natrijuma se višestruko povećava u vodi Velikog Bačkog kanala na lokaciji profila "Vrbas I" i "Vrbas II" u odnosu na vodu Dunava iz kojeg se ovaj kanal snabdeva vodom. Ovo povećanje je posledica uticaja industrijskih otpadnih voda prvenstveno iz prehrambene industrije koja je najrazvijenija u ovoj oblasti (industrijski basen Crvenka-Kula-Vrbas), a zatim industrije kože i industrije zaštite metala.



Slika 1. Srednje mesečne vrednosti sadržaja natrijuma u vodi Dunava i Velikog Bačkog kanala na lokaciji Vrbas za period 2003-2009. godina

Procesi koji utiču na formiranje nanosa (sedimenta) u vodotocima

Jedna od osnovnih pojava koja objašnjava promet materija u prirodnoj vodenoj sredini (prirodni vodeni tok) jeste mešanje koje pospešuje ispiranje i eroziju rečnog sliva. Prirodni tokovi nastaju kao posledica oticanja vode koja na zemljinu površinu dospeva iz atmosfere u vidu padavina, ili iz podzemlja. Pod dejstvom gravitacije, vodene mase se slivaju sa područja veće nadmorske visine u niža područja, formirajući pri tome mrežu otvorenih prirodnih tokova, koje se nazivaju hidrografskom mrežom. Pod rečnim slivom podrazumeva se ona teritorija sa koje se površinske vode slivaju u jedan prirodni vodotok.

Za stvaranje nanosa (sedimenta) u rečnom koritu najodgovornija je erozija. Najvažnija erozija u ovom slučaju je ona koju vrši tekuća voda poreklom od atmosferskih taloga, koji se slivaju po nagibu sa viših delova reljefa. Ova vrsta erozije naziva se spiranje ili denudacija zemljišta. Najizraženija je na njivskim zemljištima u oblastima brdsko-planinskog reljefa. Intenzitet denudacije zavisi od: načina iskorišćavanja zemljišta (vrste i gustine biljnog pokrivača), reljefnih uslova (strmine, dužine i forme nagiba), karaktera klime (količine i intenziteta padavina), fizičkih osobina supstrata i fizičkih osobina zemljišta. Koloidne i krupnije disperzije koje bivaju nošene erozijom talože se i nakupljaju na mestima gde voda gubi energiju.

Poznavanje hidromorfoloških karakteristika sliva je od izvanrednog značaja za proučavanje prirodnog režima vodotoka, pošto se u slivu formira režim voda i nanosa, koji utiče

na hemijski kvalitet vode u slivu. Osnovni činioci sliva koji utiču na hemijski kvalitet voda, režim voda i nanosa (sedimenta) jednog prirodnog vodotoka jesu sledeći činioci: klimatsko-meteorološki, topografski, geološki, pedološki, biološki itd.

Jedna od najvažnijih pojava u slivu jesu svakako erozioni procesi, koji bitno utiču na hemijski kvalitet voda, režim voda i nanos vodotoka. Eroziiju u slivu prate sledeće pojave, koje bi se mogle shvatiti kao komponente te iste erozije: (i) razaranje stena u slivu pod mehaničkim, hemijskim i temperaturnim uticajima, (ii) denudacija (razgolićavanje prethodno raspadnutih stenskih masa) i (iii) akumulacija (istaložavanje prethodno pokrenutih čvrstih materijala, usled nedovoljne energije rečnih tokova).

Otpor tla na eroziiju zavisi u velikoj meri i od karakteristika samog tla: od granulometrijskog sastava, oblika čestica, kohezije, od makrostrukture zemljišta, itd. Proces erozije podeljen je na različite faze, od kojih su najznačajniji: (i) razaranje tla padavinama, (ii) transport razorenog materijala posredstvom padavina, (iii) razaranje posredstvom oticanja i (iv) transport razorenog materijala u procesu oticanja.

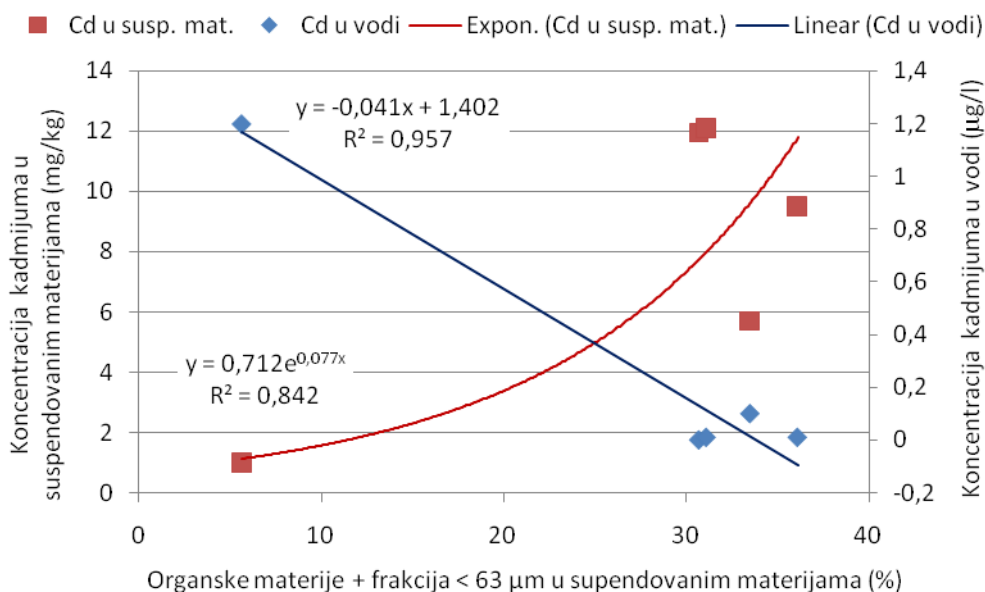
Pored prirodnih erozionih procesa, u današnje vreme sve više su prisutni i erozioni procesi koje je izazvao čovek svojom nesmotrenošću ili slabim poznavanjem osnovnih karakteristika terena koji upotrebljava ili menja.

Kvalitet nanosa (sedimenta) je važna komponenta u programima zaštite i kontrole kvaliteta vode. Sastav i fizičke karakteristike nanosa utiču na stepen vezivanja organskih i neorganskih prirodnih i zagađujućih materija koje se mogu naći u prirodnim vodama. Fizičko-hemijske karakteristike sedimenta (pH, redoks-potencijal, sadržaj sulfida, organske materije i gline) utiču na pojavne oblike i vezivanje toksičnih komponenti i njihovih metabolita za čestice sedimenta, a time i na njihovu mobilnost, a za posledicu imaju bioakumulaciju i biomagnifikaciju u živim organizmima u manjoj ili većoj meri (Pfendt, 2002).

Sediment je esencijalna, dinamička komponenta svih vodenih sistema koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja predstavlja rezervoar toksičnih i perzistentnih jedinjenja prirodnog i antropogenog porekla (USEPA, 2001). Akumulacija toksičnih supstanci u sedimentu može imati mnogo štetnih efekata na vodeni ekosistem, kako jasno vidljivih tako i onih diskretnih i nevidljivih. U mnogim slučajevima, vidljivi i lako prepoznatljivi dokazi o štetnom dejstvu na rezidentnu biotu su podudarni sa procenjenim koncentracijama u sedimentu (Akcaý i sar., 2003). Češći su međutim ti manje vidljivi efekti na biološke zajednice i ekosisteme koji su uslovljeni različitim koncentracijama zagađujućih materija u sedimentu, ali ih je i teže identifikovati. Naime, hemija unutrašnjosti sedimenta nije uvek indikacija nivoa toksičnog dejstva. Slične koncentracije zagađujućih materija mogu prouzrokovati različite biološke uticaje na različite sedimente. Do ovoga dolazi zbog toga što je toksičnost uslovljena stepenom kojim hemijske supstance vezuju druge konstituentu u sedimentu. Interakcije organskih i neorganskih supstanci u sistemu sediment/voda utiču na njihovu pokretljivost i biološku aktivnost izazivajući pozitivan ili negativan uticaj na biodostupnost (Koelmans, 1994; Zhou i sar., 2000; Kuang-Chung i sar., 2001; Tričković i sar. 2007; Prica i sar. 2008). S obzirom da kapacitet vezivanja sedimenta varira i stepen toksične izloženosti će se menjati u odnosu na ukupnu količinu zagađujućih materija.

Adsorpcija i jonska izmena u vodenoj sredini odvija se na površini suspendovanih čestica, odnosno sedimentima, čije su dve osnovne frakcije mineralna i organska.

Organska frakcija, koja je čvrsto vezana za površinu različitih glina. Ove materije imaju veoma složene molekulske strukture, a nijedna se ne može predstaviti tačnom hemijskom formulom. Bitna karakteristika organske frakcije sastoji se u velikoj površini i katjonizmenjivačkom kapacitetu. Pored toga, organski materijal je na neki način hidrofoban i organofilan, što očigledno utiče na adsorpciju nejonskih organskih materija. Kao primer na slici 2 prikazana je zavisnost koncentracije kadmijuma u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63 μm u suspendovanim materijama u Begeju pri pokretanju sedimenta pri otvaranju ustave kod Itebeja (Krčmar, 2010)



Slika 2. Zavisnost koncentracije kadmijuma u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63 μm u suspendovanim materijama

Adsorpcione interakcije ostvaruju se Van der Valsovim silama, obrazovanjem hidrofobnih veza, vodoničnim vezama, izmenom liganada, kulonovim silama i dipol-dipol interakcijom, dok kod hemisorpcije dolazi do obrazovanja hemijskih veza. Klasifikacija adsorpcionih sila je u izvesnoj meri proizvoljna jer se pri proučavanju adsorpcije konkretnog organskog materijala može javiti i nekoliko tipova veza. Može se očekivati da se u vodi slabo rastvorne materije adsorbuju lakše od onih dobro rastvornih i da se između rastvorljivosti i adsorpcije javlja obrnuta zavisnost.

Integralni deo sistema sedimenata čini pora (intersticijalna) voda koja se definiše kao voda koja se nalazi u intersticijalnom prostoru između čestica sedimenta. Ona može da zauzme od 30 do 70% zapremine sedimenta. Pora voda je relativno statična u sedimentu, pa se može smatrati da je njen fizičko-hemijski sastav rezultat ravnotežnih interakcija, od kojih su najznačajniji sorpcija i raspodela, između vode u porama sedimenta i površine čestica čvrste faze. Ova činjenica čini poru vodu veoma pogodnom za utvrđivanje nivoa zagađenosti sedimenta, kao i za utvrđivanje doprinosa sedimenta zagađenosti površinske vode. Zbog svega navedenog je tokom poslednje decenije predloženo da se pora voda sedimenta koristi za utvrđivanje kriterijuma kvaliteta sedimenta (*DiToro i dr., 1991*). Takođe, poznavanje koncentracija zagađujućih materija u pornoj vodi je veoma bitno kod bilo kakvih remedijacionih zahvata, jer supstance rastvorene u pornoj vodi prilikom uklanjanja sedimenta mogu veoma lako dospeti u površinsku vodu.

Kvalitet podzemnih voda

Podzemne vode čine preko 90% izvora sveže vode u svetu. Oko 50% populacije koristi podzemnu vodu kao primarni izvor vode za piće. Podzemna voda se nalazi ispod površinske vode, u zemljištu i geološkim formacijama koje su u potpunosti natopljene. Zagađenost podzemnih voda direktno zavisi od: zagađenosti površinskih voda usled ispuštanja otpadnih voda

iz naselja i industrije, zagađenosti zemljišta zbog odlaganja štetnog i opasnog otpada i od spiranja zagađenja sa poljoprivrednih površina i saobraćajnica (*Dalmacija, 2000*).

Podzemne vode razlikuju se od površinskih prema: (i) relativno sporom kretanju vode, što povećava vreme zadržavanja vode u zemljištu i time zadržavanje polutanata, (ii) znatan stepen fizičko-hemijskih interakcija vode i okolnog materijala u kom se nalazi akvifer. Da bi se mogao razmotriti i proceniti kvalitet podzemnih voda potrebno je upoznati karakteristike akvifera (izdani): granice prostiranja, trodimenzionalnu geometriju, vrste materijala koje tvori akvifer, identifikaciju sistema tokova.

Voda prolazi kroz zemlju, u svom neprestanom kruženju, rastvara pojedine komponente u zemljinoj kori, te njen hemijski sastav zavisi od sastava zemljišta kroz koji protiče. Na osnovu toga u vodi se mogu naći takoreći svi elementi periodnog sistema. U zavisnosti od njihovog sadržaja neki od ovih elemenata mogu biti i štetni za živi svet, a neki izuzetno korisni. Podzemne vode najviše sadrže sledeće katjone Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , NH_4^+ i anjone HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- i SO_4^{2-} . Pored neorganskih materija podzemna voda može da sadrži i organske materije kao što su huminske materije. Pored ovih materija u vodi se mogu naći različita jedinjenja kao što su pesticidi, nafta, deterdženti, ulja i masti i niz drugih jedinjenja antropogenog porekla.

Kod diskusije o sastavu podzemne vode mogu se zauzeti dve ekstremne pozicije. Prva je: sastav podzemne vode isključivo zavisi od materija iz zemlje i iz kišnice (uz uticaj eventualnih redoks procesa). Kao model poslužiće nam lonac. Što odozgo dodamo, naći ćemo unutra (eventualno modificirano redoks procesima). Druga pozicija zastupa sledeće stanovište: sastav podzemne vode zavisi isključivo od uzajamnog dejstva sa sredinom kroz koju prolazi. I za ovo postoje dobri argumenti. Vode koje prolaze kroz slojeve soli ili gipsa mogu imati ekstremne koncentracije Na^+ i Cl^- kao i Ca^{2+} i SO_4^{2-} . Interesantnija je i obrnuta situacija u kojoj kroz jonsku sorpciju nastaju vode siromašne mineralima.

Pogodan model za objašnjenje reakcija jonske sorpcije je filter za jonsku izmenu kod potpune demineralizacije vode: šta ćemo naći u njemu zavisi isključivo od ispune, tj. vrste jonske mase. Sastav vode koja prolazi kroz filter ostaje isti dok se on ne zasiti. Kvalitet filtrata zavisi od brzine prolaska vode kroz jonsku masu i od stepena zasićenosti jonske mase. U stvarnosti se ova dva stanovišta ne isključuju, već se ograničavaju. Zajedničko im je da sastav vodopropusnog sloja igra odlučujuću ulogu. Za praksu su važna pre svega pitanja koje se reakcije dešavaju i kapacitet izmene. U prvom slučaju zanimaju nas učesnici u redoks reakcijama, a u drugom, pre svega mogućnost iscrpljenja komponenti koje vrše sorpciju jona.

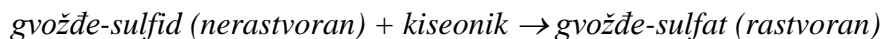
Od čega zavisi sadržaj gvožđa i mangana u podzemnoj vodi

Filtrati iz priobalja često sadrže gvožđe i mangan. Za mobilizaciju ovih metala kod priobalne filtracije postoje dve moguće hipoteze: (i) obalni slojevi decenijama vrše deferizaciju i demanganizaciju i obrazuju se depoziti Fe(III)- i Mn(IV)-oksida, a pri pada redoks potencijala u rečnoj vodi, zbog uticaja organskog zagađenja, Fe(III) i Mn(IV) iz njihovih jedinjenja biće mobilizovani u obliku Fe(II) i Mn(II). (ii) svaki priobalni filtrat se prihranjuje i sa kopnene strane, a u kasnijim procesima, podzemna voda koja dospeva sa strane kopna može učestvovati u procesima denitrifikacije gvožđem i manganom. Bunari tada imaju mešanu vodu čiji sadržaj gvožđa diktira dotok vode sa kopnene strane.

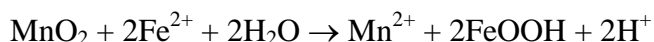
Postoje četiri načina da gvožđe i mangan dospe u podzemnu vodu: (1) redukcijom jedinjenja Fe(III) i MnO_2 , (2) oksidacijom gvožđe-sulfida i mangana sulfida pomoću nitrata ("denitrifikacija pomoću pirita"), (3) oksidacijom gvožđe-sulfida u mangan sulfida kiseonikom iz vazduha, i (4) rastvaranjem jedinjenja gvožđa i mangana pod uticajem kiselina.

Uočeno je da se gvožđe i mangan nalazi u podzemnim tokovima u obliku Fe(II) Mn(II) ako su u vodi prisutni redukcionni uslovi. Stoga se pretpostavlja da bi ono mora biti proizvod

redukovanja u prošlosti, pri čemu su polazne supstance sigurno jedinjenja Fe(III) i Mn(IV). Ovakvo stanovište su ranije zastupali mnogi autori, međutim, ova pretpostavka je ipak pogrešna. Naravno da postoje slučajevi u kojima se jedinjenja Fe(III) redukuju, ali to je ipak izuzetak. Zato se mora prvo ispitati da li Fe(II) potiče iz jedinjenja Fe(III) koja su redukovana ili potiče iz procesa oksidovanja sulfida (Kölle, 2001):



Kao ni za gvožđe, ni za mangan standardna reakcija mobilizacije nije redukcija oksida (MnO₂). MnO₂ se lakše redukuje od Fe(III)-oksidihidrata. Pri različitim preradama vode mangan se može pokrenuti usled redukcije. Uklonjeni mangan se taloži kao MnO₂ i gradi depo Mn(IV) u blizini bunara. Kada, npr. zbog lošeg rada u pripremi vode, Fe(II) prodre u taj depo, dolazi do sledeće reakcije:



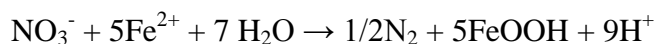
Prethodna reakcija se može opisati i kao "deferizacija pomoću Mn(IV)". Kada se odvija reakcija redukcije Mn(IV) po standardnoj reakciji za mobilizaciju mangana, onda voda mora biti bez gvožđa. Iz toga proizilazi da je Mn(IV) u višku potreban samo za deferizaciju. Za sve vode koje pored Mn(II) sadrže gvožđe u koncentraciji iznad traga, mora se isključiti ovaj mehanizam mobilizacije.

Interesantne su vode koje pored Mn(II) sadrže i gvožđe u tragovima. Mogu nastati, kao što je opisano, redukcijom Mn(IV), ali češće se dešava sasvim drugačiji mehanizam - istovremena mobilizacija Fe(II) i Mn(II) iz sulfidnog sloja uz završno taloženje gvožđa.

Rastvoreno Fe(II) može da dospe u vodu oksidacijom gvožđe-sulfida. Reakcija u prvom stepenu se odvija na sledeći način:

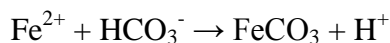


Navedenu reakciju vrše *Thiobacillus denitrificans*. Prilikom denitrifikacije gvožđe-sulfida, razvijaju se mikroorganizmi na optimalnom pH, koji iznosi 6,0-7,2, pri čemu više pH vrednosti odgovaraju vodama sa višim vrednostima kiselog kapaciteta do pH 4,3. Oslobođeni Fe²⁺-joni imaju tri opcije: (i) mogu ostati u rastvoru, (ii) mogu se preko nitrata dalje oksidovati do Fe(III)-oksidihidrata ili (iii) se istaložiti kao siderit (FeCO₃). Oksidacija preko nitrata je katalizovana mikroorganizmima:

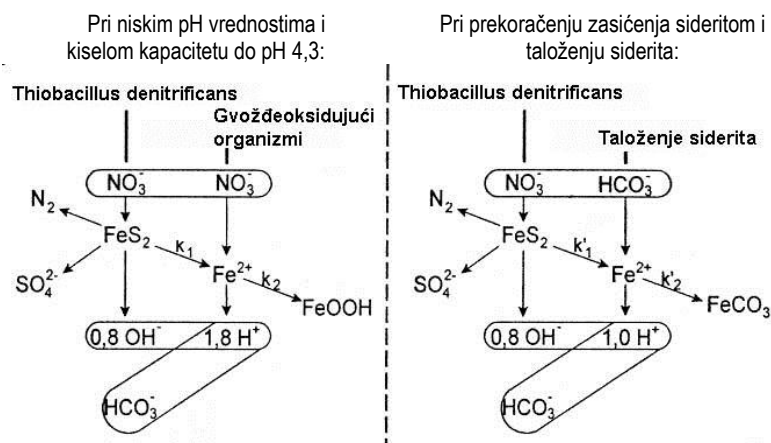


Prva od ove dve reakcije zahteva 4 vodonikova jona, a druga oslobađa 9 jona. Pošto je prinos druge reakcije ograničen na 4/9 prinosa prve, kiselost sredine se ne menja. Druga reakcija je stoga ograničena i služi kao spona sistema. Kada pH-vrednost toliko opadne, da se poremeti aktivitet razmene materija *Thiobacillus*, poremeti se i oksidacija gvožđa sve dok se pH-vrednost ne podigne. Ovakva stabilizacija pH-vrednosti je vrlo efikasna u slabo puferovanim vodama. Ovakva situacija se naziva "dinamičko puferovanje".

U podzemnim vodama koje sadrže bikarbonate postoji mogućnost "bezbednog uklanjanja" vodonikovih jona nastalih u drugoj reakciji. Gvožđe-oksidujućci organizmi mogu pod ovakvim uslovima dostići visoku efikasnost i oksidovati više od 4/9 mobilizovanog Fe(II). Istovremeno, visoka koncentracija bikarbonata predstavlja preduslov za taloženje Fe(II) u obliku karbonata po reakciji:



Obe alternativne reakcije imaju isti efekat tj. dalju eliminaciju Fe(II) nastalog u reakciji oksidacije FeS₂ u vodama sa visokom koncentracijom bikarbonata. Nema jednostavnog načina da se razreši koja od dve alternativne reakcije i u kom stepenu učestvuje u eliminaciji rastvorenog Fe(II). Na slici 3 je preko nestehiometrijske šeme reakcije objašnjena prednost obe diskutovane alternative.

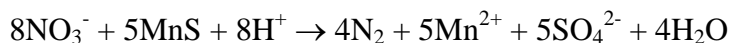


Slika 3. Šema reakcije denitrifikacije pomoću Fe-disulfida npr. za mobilizaciju Fe(II) oksidacionim uticajem nitrata (Kölle, 2001)

Prethodne reakcije podjednako vode ka eliminaciji rastvorenog dvovalentnog gvožđa. Da bi se kvantifikovala eliminacija Fe(II) uveden je pojam "iskorišćenje Fe %". Iskorišćenje gvožđa od 100% ima voda u kojoj se ne dešava eliminacija Fe(II), dakle, stvarno teče reakcija denitrifikacije. Kao mera razmene materija u denitrifikaciji služe sulfati koji nastaju u reakciji. Pritom treba oduzeti od izmerene koncentracije sulfata "slepu probu" od 50 mg/l. Ova računaska metoda se ne može primeniti na vode u kojima se vrši redukcija sulfata. Jednačina za koncentraciju u mg/l je:

$$\text{Iskorišćenje Fe (\%)} = 344 \times [\text{Fe}^{2+}] / ([\text{SO}_4^{2-}] - 50)$$

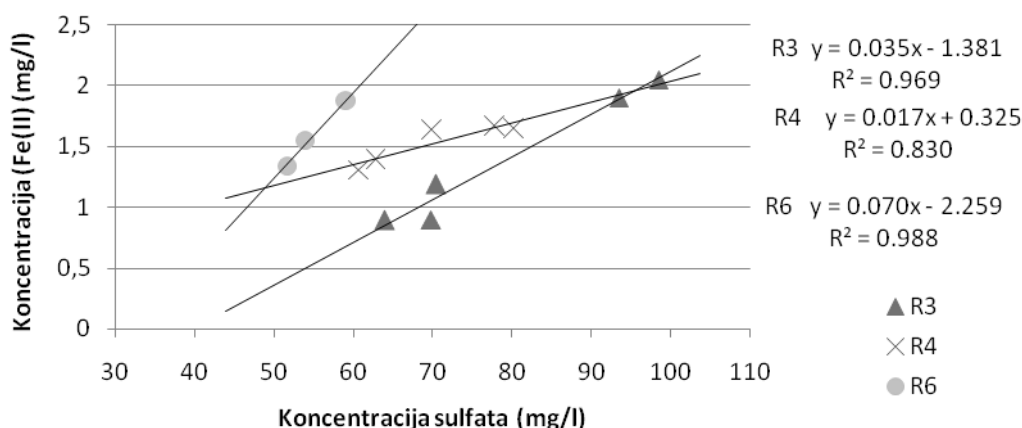
pH vrednost i redoks uslovi pod kojima se obrazuju sulfidi mangana se ne razlikuju mnogo od onih za gvožđe. Na osnovu ovih sličnosti proizilazi da neki redukcionni vodonosni sloj, koji sadrži sulfide gvožđa, sadrži i sulfide mangana. Mobilizacija mangana iz njegovog disulfida MnS₂ pomoću nitrata teče po istoj reakciji kao i za FeS₂, a iz monosulfida MnS, po reakciji:



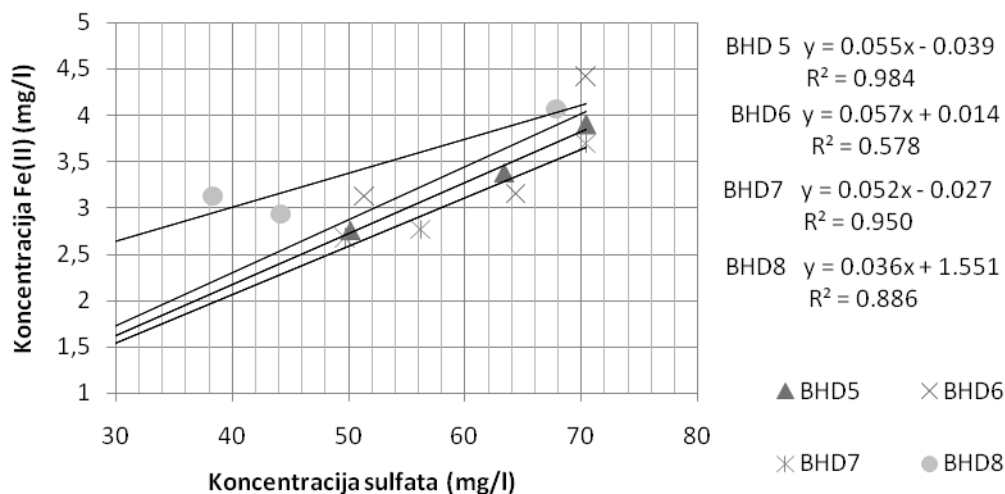
Kada u navedenim reakcijama dođe do mobilizacije mangana, kako teče proces denitrifikacije, tako raste i koncentracija managana. Kao pokazatelj dodatne denitrifikacije može da posluži povećanje koncentracije sulfata. Nažalost koncentracija sulfata potrebna za definisanje navedene korelacije se teško definiše: (i) Postoji količina sulfata koja ne učestvuje u reakcijama denitrifikacije. Ona nije tačno određena, ali se često uzima paušalna vrednost od 50 mg/l. (ii) Kada se završi proces denitrifikacije, u daljem toku redoks procesa sulfati mogu da se redukuju. Zato su sulfati nepouzdan pokazatelj dodatne denitrifikacije i (iii) Korelacija koncentracije sulfata i Fe(II) je problematična jer je nepouzdana koncentracija gvožđa, zato što se gvožđe može eliminisati oksidacijom nitratima do oksihidrata ili taloženjem u vidu karbonata (Siderit).

Mehanizmi pojave Fe(II) u podzemnoj vodi analizirani su na primeru novosadskog izvorišta vode za piće "Štrand", koje se nalazi na levoj obali Dunava i "Petrovaradinska ada", koja se nalazi na desnoj obali Dunava. U oba izvorišta nalazi se 6 bunara. U narednim razmatranjima korišćene su srednje godišnje vrednosti za sadržaj u vodi gvožđa, sulfata i amonijaka. Perid analize zavinsoti od bunara je trajao od 3-5 godina. Podaci su prikazani na slikama od 4 – 11.

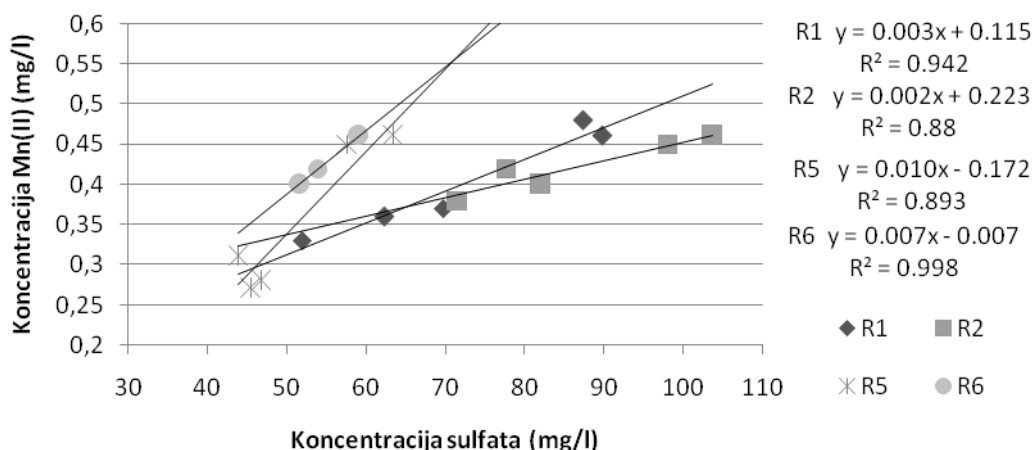
Utvrđeno je da oba mehanizma imaju uticaj na pojavu Fe(II) i Mn(II) jona u vodi bunara. Utvrđena je linerana zavisnost za sledeće bunare R3, i R6 na izvorištu "Štrand" i bunarima BHD5, BHD7 i BHD8 na izvorištu "Petrovaradinska ada". Podaci ukazuju da se Fe(II) i Mn u podzemnoj vodi na ovim lokacijama pojavljuje u najvećem delu od denitrifikacije gvožđe-sulfida.



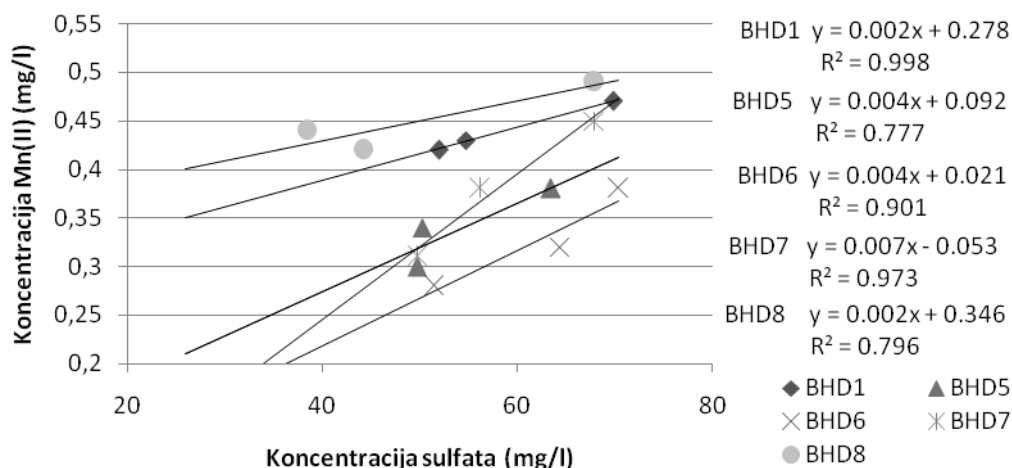
Slika 4. Odnos sadržaja Fe^{2+} jona i sulfata u vodi reni bunara na izvorištu "Štrand"



Slika 5. Odnos sadržaja Fe^{2+} jona i sulfata u vodi reni bunara na izvorištu "Petrovaradinska ada"

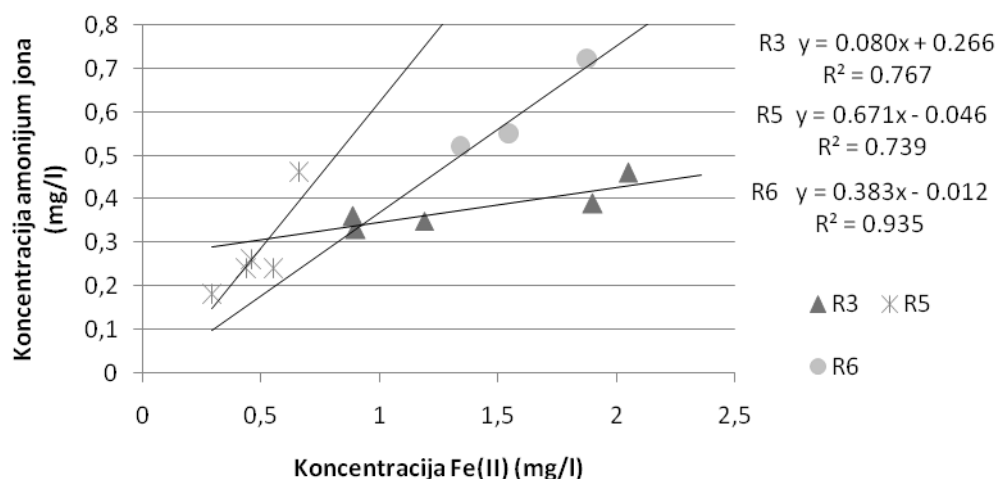


Slika 6. Odnos sadržaja Mn^{2+} jona i sulfata u vodi reni bunara na izvoristu "Štrand"

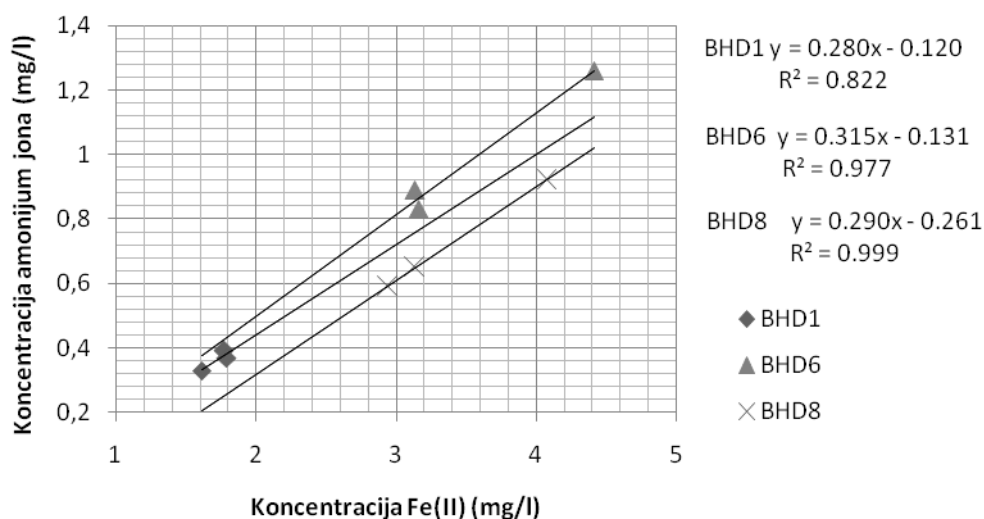


Slika 7. Odnos sadržaja Mn^{2+} jonai sulfata u vodi reni bunara na izvoristu "Petrovaradinska ada"

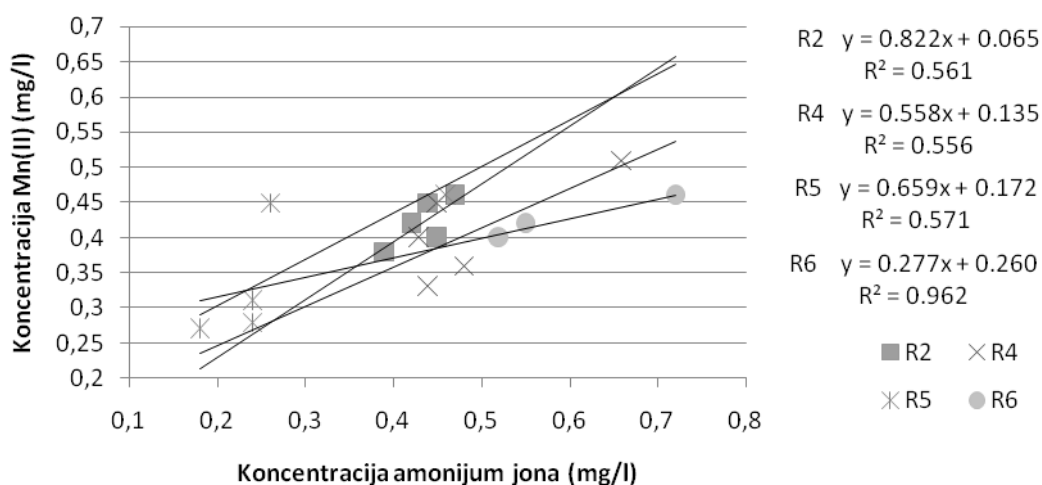
Međutim, ne sme se zanemariti ni drugi mehanizam da Fe(II) može nastati i redukcijom FeOOH, mada su to retki slučajevi. Međutim akos u prisutne organske materije ovaj mehanizam može da bude preovlađavajući. Kako je napred rečeno jedna od osobina FeOOH je da se pri podzemnoj deferizaciji pored Fe(II) adsorbuju i Mn(II) i amonijak. Prema tome može se pretpostaviti da se pri redukciji i rastvaranju FeOOH oslobađa adsorbovani amonijak. Dobra koleracija je postignuta kod bunara R3, R5 i R6 u izvoristu »Štrand« i BHD1, BHD6 i BHD8 na izvoristu »Petrovardinska ada«. Mora se napomenuti da neki bunari koji nisu imali dobru koleraciju sulfida i Fe(II) imaju dobru korelaciju amonijum-jona i Fe(II). Ova konstatacija se odnosi na bunare R5, BHD1 i BHD6.



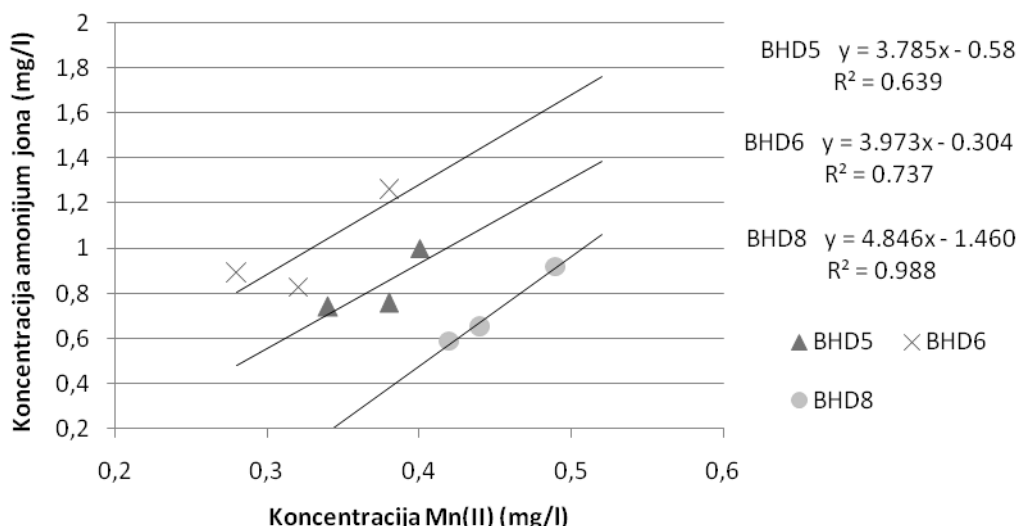
Slika 8. Odnos sadržaja Fe^{2+} jona i amonijum jona u vodi reni bunara na izvorištu "Štrand"



Slika 9. Odnos sadržaja Fe^{2+} jona i amonijum jona u vodi reni bunara na izvorištu "Petrovardinska ada"



Slika 10. Odnos sadržaja Mn^{2+} jona i amonijum jona u vodi reni bunara na izvorištu "Štrand"



Slika 11. Odnos sadržaja Mn^{2+} jona i amonijum jona u vodi reni bunara na izvoristu "Petrovardinska ada"

Da povećani sadržaj amonijaka u vodi bunara ne potiče iz vode Dunava ukazuju i podaci u tabeli 1. U tabeli su prikazane srednje vrednosti na godišnjem nivou koncentracije amonijum-jona, sulfata, nitrata, gvožđa i mangana u vodi reni bunara i Dunava. Sadržaj amonijum jona u vodi Dunava je niži u odnosu na sadržaj u vodi reni bunara. Sadržaj nitrata u vodi Dunava je viši u odnosu na vodu reni bunara, što ukazuje na njegovu potrošnju u procesu denitrifikacije sa gvožđe- ili mangan-sulfidom. Sadržaj sulfata je niži u vodi Dunava u odnosu na vodu u reni bunarima. Odnos povećanja sulfata u vodi reni bunara nije proporcionalan količini izdvojenog gvožđa. Razlog za ovo može biti da se gvožđe pojavljuje nekim drugim mehanizmom, a to je redukcija Fe(III), kako je napred već napomenuto ili da dolazi do redukcije sulfata u vodonik-sulfid. Vodonik-sulfid je detektovan u vodi oba izvorišta. Međutim za potpuniji mahenizam su potrebni i podaci o kvalitetu voda u zaleđu izvorišta koji nisu bili dostupni za ovu analizu.

Tabela 1. Sadržaj amonijum jona, sulfata i nitrata u vodi izvorišta "Štrand", "Petrovaradinska ada" i u Vodi Dunava kod Novog Sada u periodu 2004-2009. godina

Lokalitet	NH_4^+ (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)
Dunav kod Novog Sada, profil "Štrand"	0,26	1,9	37	0,09	0,03
Izvorište "Štrand"	0,42	1,7	71	1,3	0,45
Izvorište "Petrovaradinska ada"	0,69	1,1	55	2,7	0,41

Zaključak

Razlike u kvalitetu voda nastaju u procesu kruženja vode u prirodi, kao i zbog različitog načina korišćenja vode. Prema tome, razlikujemo sledeće tipove vode: destilovana voda, atmosferska voda, voda iz jezera, akumulacija, reka, voda za rekreaciju, otpadna voda i sl. Na osnovu osnovnih karakteristika prirodnih voda, može se videti da je njihov sastav veoma različit. Razlike nastaju zbog specifičnih fizičko-hemijskih i bioloških procesa koji se u njima dešavaju,

zbog međusobnog komuniciranja različitih voda, zbog promene hidro-metereoloških uslova, kao i drugih faktora (geološki sastav zemljišta, geografski položaj itd).

U praksi se kvalitet voda određuje merenjem parametara koji su od važnosti za određeni cilj (tako su stvoreni pojmovi i određeni kriterijumi za vodu za piće, napojnu vodu za kotlove, vodu za hlađenje), a kod površinskih voda se vrši klasifikacija voda na osnovu integralnog sistema zahteva koji obezbeđuju relativnu stabilnost ekosistema i ujedno zahteve za određene potrebe (snabdevanje vodom za piće i industriju, melioraciju i ribarstvo itd).

Literatura

1. Dalmacija, B. (Ed.) (2000) Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad.
2. Dalmacija, B., Agbaba, J. (Ed.) (2009) Zagađujuće materije u vodenim ekosistemima i remedacioni procesi, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad.
3. DiToro, D.M., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swartz, R.C. Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A. and Paguin P.R. (1991) Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **10**, 1541-1583.
4. Koelmans, A.A., Hubert, E., Koopman, H.W., Portielje, R., Crum, S.J.H. (2000) Modelling the vertical distribution of carbendazin in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* **19**, 2008–2014.
5. Kölle, W. (2001) Wasseranalysen - richting beurteilt, *WILEY-VCH Verlag GmbH*, Weinheim
6. Krčmar, D. (2010) Uticaj promene fizičko-hemijskih uslova i odabranih tretmana na mobilnost metala u sistemu sediment/voda, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad.
7. Krpotić, T., Musanić, G., Hojka, Z (2003) Pedologija sa agrohemijom, *Megatrend univerzitet primenjenih nauka*, Beograd.
8. Kuang-Chung, Y., Li-Jyur, T., Shih-Hsiung, C. and Shien-Tsang, H. (2001) Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Research* **35** (17), 4086-4094.
9. Pfendt, P. (2002) Interakcije prirodnih organskih materija u ekosistemu, U: *Prirodne organske materije u vodi* (Urednici: Dalmacija B. i Ivančev-Tumbas I.), Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad, 51-73.
10. Prica, M., Dalmacija, B., Rončević, S., Krčmar, D., Bečelić, M. (2008) A comparison of sediment quality results with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments. *Science of the Total Environment* **389**(2-3), 235-244.
11. Tričković J., Ivančević-Tumbas I., Dalmacija B., Nikolić A., Trifunović S. (2007) Pentachlorobenzene sorbtion onto sediment organic matter, *Organic Geochemistry* **38**/10, 1757-1769
12. USEPA (2001) *The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States* (National Sediment Quality Survey: Second Edition). EPA 823-R-01-01. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
13. Zhou, J.L., Hong, H., Zhang, Z., Maskoui, K., Chen, W. (2000). Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Research* **34** (7), 2132-2150



HIGH-ENERGY NANOCRYSTALLINE Nd-Fe-B MAGNETIC MATERIALS – SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, APPLICATION

VISOKOENERGETSKI NANOKRISTALNI Nd-Fe-B MAGNETNI MATERIJALI – SINTEZA, KARAKTERIZACIJA, PRIMENA

Nadežda Talijan

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade
Njegoševa 12, 1100 Belgrade, Serbia*

*Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu
Njegoševa 12, 1100 Beograd, Srbija
ntalijan@tmf.bg.ac.rs*

Izvod

Permanentni magnetni materijali na bazi Nd-Fe-B legura su jedna od najznačajnijih grupa visokoenergetskih nanokristalnih magnetnih materijala. Savremena istraživanja u razvoju ove grupe magnetnih materijala su usmerena u tri glavna pravca: povećanje magnetne energije, poboljšanje otpornosti na koroziju i redukovanje sadržaja retke zemlje (Nd) u cilju sniženja cene finalnog magnetnog materijala, ali uz zadržavanje visokih vrednosti magnetne energije. Direktna zavisnost mikrostukture i magnetnih svojstava Nd-Fe-B legura od sadržaja Nd je iskorišćena za razvoj tri osnovna tipa magnetnih nanokristalnih materijala: sa stehiometrijskim sadržajem Nd, sa obogaćenim sadržajem Nd (dekuplovani) i sa redukovanim sadržajem Nd (nanokompoziti). U radu je dat kratak opis svakog tipa materijala, prikaz metoda dobijanja i neki od primera visokotehnološke primene. Za dabrano metodu sinteze dati su procesni uslovi za optimizaciju magnetnih svojstava na bazi dobijenih eksperimentalnih rezultata istraživanja, primenom savremenih i visokorezolutivnih metoda karakterizacije. Dat je takođe kratak osvrt na trendove i izazove u daljem razvoju magnetnih nanomaterijala.

Ključne riječi: nanostrukturni magnetni materijali, Nd-Fe-B legure, magnetna svojstva

Abstract

One of the most widely used high-energy nanocrystalline permanent magnetic materials are Nd-Fe-B alloys. Current R&D of Nd-Fe-B magnets is focused on three major topics: increase of magnetic energy, improvement of corrosion resistance and reduction of rare-earth content as a way of decreasing prices of final magnetic material with still significant magnetic energy. Utilizing the high sensitivity of microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B alloys to the Nd content, three distinctive types of nanocrystalline alloys have been developed: stoichiometric magnets, Nd-rich (decoupled magnets) and magnets with reduced Nd content (nanocomposite magnets). In the presented paper a brief overview of each type of Nd-Fe-B alloy is given, processing methods are outlined and several high technology application examples are presented. Based on experimental results obtained using modern high resolution characterization techniques optimal processing conditions for the selected synthesis method are presented. Trends and challenges in future R&D of magnetic nanomaterials are discussed.

Key words: nanostructured magnetic materials, Nd-Fe-B alloys, magnetic properties

Introduction

Nanocrystalline hard magnetic materials based on Nd-Fe-B alloys play a pivotal role in modern performance oriented industry and they are widely used in large number of different applications due to their suitability for tailoring magnets with defined magnetic properties [1]. The significance of the research and development of high-energy permanent Nd-Fe-B magnetic materials comes from their influence on miniaturization and increase of effectiveness of a wide spectrum of devices, as well as on entirely new constructive solutions in various technical and technological domains. Research and development in the field of magnetic materials based on Nd-Fe-B alloys is directed in three main directions: increase of magnetic energy, increase of corrosion resistance and reduction of amount of rare earth (Nd) in order to reduce the price of final magnetic material while keeping high values of magnetic energy [2-4]. It is known that the performance of Nd-Fe-B magnetic materials is superior when they are engineered on a nanometric scale. One of the most important parameters which defines the magnetic microstructure of nanocrystalline Nd-Fe-B in optimal magnetic state and hence their magnetic properties is Nd content. Depending on the starting composition of the alloys, three different microstructures of Nd-Fe-B alloys have been developed by means of melt-spinning method [5] - the alloys with reduced Nd content or the nanocomposite alloys (Nd-low), the alloys with stoichiometric Nd content and the alloys with overstoichiometric Nd content or decoupled magnets (Nd-rich). The Nd-Fe-B alloys with reduced Nd content have multiphase composition and in the optimal magnetic state they are composed of the nano-sized exchange coupled grains of soft and hard magnetic phases. Depending on the alloy composition two types of nanocomposites α -Fe/Nd₂Fe₁₄B and/or Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B can be obtained [6]. The stoichiometric and Nd-rich Nd-Fe-B alloys have an almost monophase composition with dominant amount of Nd₂Fe₁₄B phase. While the stoichiometric alloys are characterized by some intergranular exchange coupling between the grains of the same hard magnetic phase [7,8] the Nd-rich alloys are composed of grains of hard magnetic Nd₂Fe₁₄B phase that are magnetically isolated (decoupled) by the intergranular layer of Nd-rich phases [9]. The influence of Nd content on microstructure and magnetic properties of three kinds of commercial Nd-Fe-B alloys was analyzed by comparing microstructure, phase composition and magnetic properties in optimized magnetic state.

Design of nanocrystalline Nd-Fe-B alloys – influencing parameters, methods of characterization

The most common method for production of nanocomposite permanent magnets is method of rapid quenching (melt-spinning) [1-4,8]. The advantage of using of method of rapid quenching for production of nanostructured Nd-Fe-B magnetic alloys is possibility of direct influence on the grain size and microstructure by controlling the cooling rate in order to increase coercivity of these magnetic materials. By controlling the cooling rate, wheel speed, ejection conditions and melt temperature a very high frequency of crystal nucleation and relatively low growth rate of the Nd₂Fe₁₄B phase can be achieved which combined leads to the ultra fine grain size of typically 20-50 nm [4,5,7,8,10]. Key for optimization of magnetic microstructure is heat treatment [2,5,11]. Heat treatment directs crystallization flow towards obtaining optimal phase composition and nanocrystalline microstructure which results in optimal magnetic properties. Further reduction of grain size and improvement of magnetic properties can be achieved by the micro alloying of starting alloy, e.g. with Cu and Nb [12]. Various alloying additives change the intrinsic properties of present phases and thus the strength of the intergranular interaction of exchange coupling which depends on the grain size and type of present phases.

For the purpose of better understanding of the influence of the different content of Nd on the formation of the optimal magnetic matrix and defining of interactive intergranular

mechanisms which have dominant influence on the magnetic properties, three melt-spun Nd-Fe-B alloys 10-12 wt% Nd (Nd-low), 21-25 wt% (Nd-stoich.) and 26-29 wt% Nd (Nd-rich) were simultaneously analyzed. Heat treatment regime for each Nd-Fe-B alloy was investigated in the temperature interval from 600-700°C [13-17]. Selected and applied heat treatment regimes are: 630°C/3min for Nd-rich; 600°C/3min for Nd-stoich. and 660°C/5min for Nd-low alloy.

In experimental work, different investigation techniques and methods were used. Scanning electron microscopy (SEM) analysis, Transmission electron microscopy (TEM) and High Resolution Electron Microscopy (HREM) were used for study and evaluation of microstructure of the investigated alloys in optimized magnetic state. Phase compositions were determined by X-ray diffraction analysis (XRD) and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy (MS) at room temperature. X-ray diffraction measurements were performed on an X'Pert PRO MPD multi-purpose X-ray diffraction system from PANalytical using Co K_α radiation. Mössbauer spectra were taken in the standard transmission geometry using a $^{57}\text{Co(Rh)}$ source. The calibration was done against α -iron foil data. For the MS fitting and decomposition, the CONFIT software package was used [18]. The computer processing yielded intensities I of components, their hyperfine inductions B_{hf} , isomer shifts δ and quadrupole splittings σ . The contents of the iron containing phases are given as intensities of the corresponding spectral components. However, the exact quantification of the phase contents could be done only when possible differences in values of Lamb-Mössbauer factors were considered. The phase analysis published in [19,20] was applied. Magnetic properties of heat treated samples were measured on Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometer with magnetic field ranging from -5.0 T to +5.0 T at room temperature. Chemical composition of the investigated Nd-Fe-B alloys after quenching and crystallization are presented in table 1.

Table 1. Chemical composition (wt. %) of investigated Nd-Fe-B alloys

Element	Sample		
	Nd-low	Nd-stoich	Nd-rich
Nd	10-12	21-25	26-29
Fe	> 80	> 65	> 69
B	< 5	< 1.5	< 1.3
Co	-	3-5	-
Zr	-	3-5	-
Si	1-3	-	-

Morphology of the investigated alloys is illustrated by the SEM micrograph of Nd-low alloy (Fig 1.). Platelets, that are typical for rapid quenched melt-spun alloys, with width between 80-140 μm and thickness around 25-35 μm can be observed.

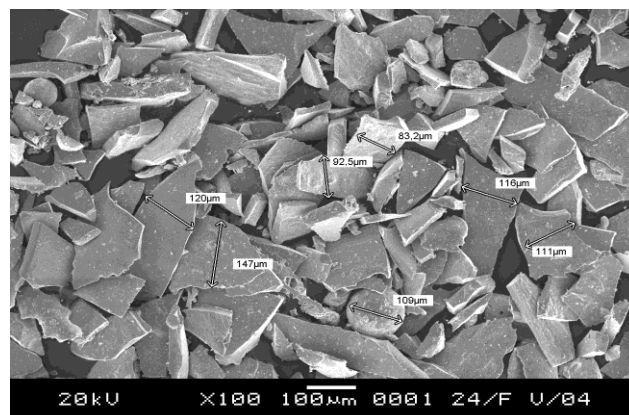


Fig. 1 - SEM micrograph of the investigated melt-spun Nd-low Nd-Fe-B alloy

The obtained X-Ray diffractograms presented on Fig. 2. illustrate phase composition of investigated Nd-Fe-B alloys in optimal magnetic state. The results of phase analysis show that the magnetically hard $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase is present in all three investigated alloys. The appearance and identification, actually in small amounts, of non-ferromagnetic boride phase $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ is the consequence of the fact that in the investigated alloys boron content is above 4.2 at%.

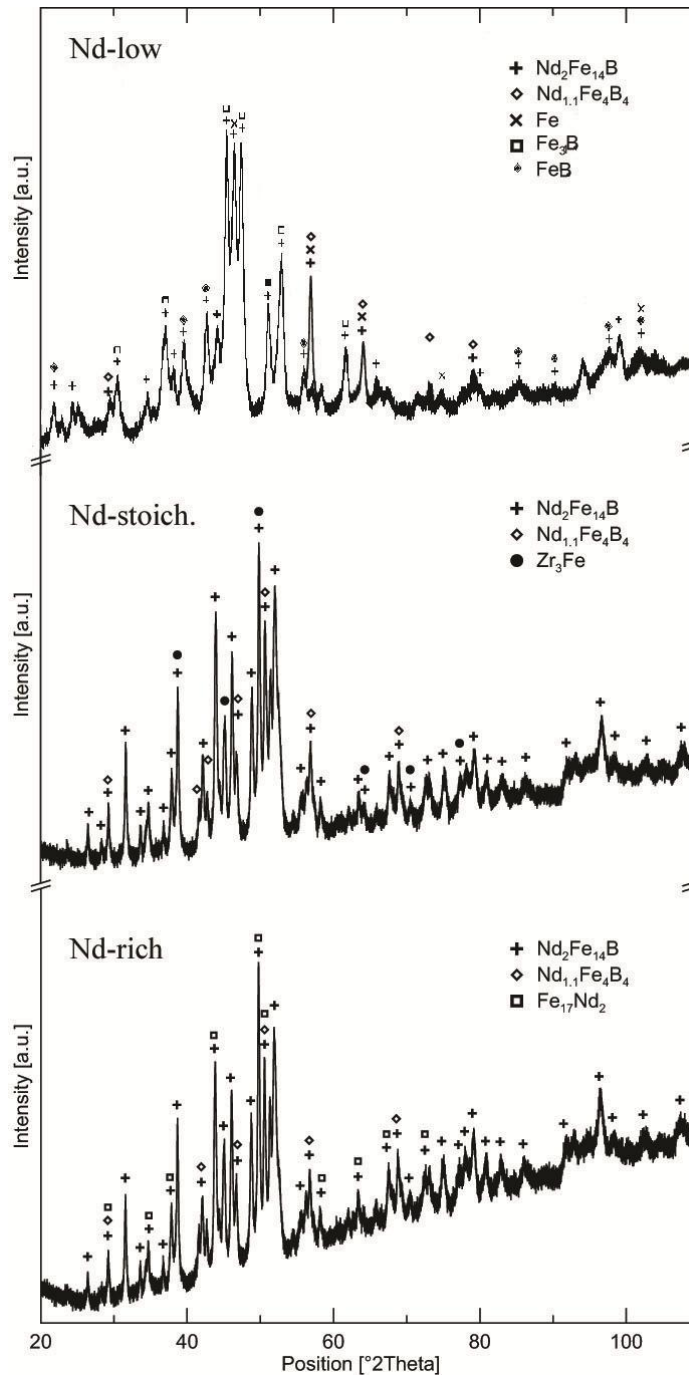


Fig. 2 – X-Ray diffractograms of the investigated alloys

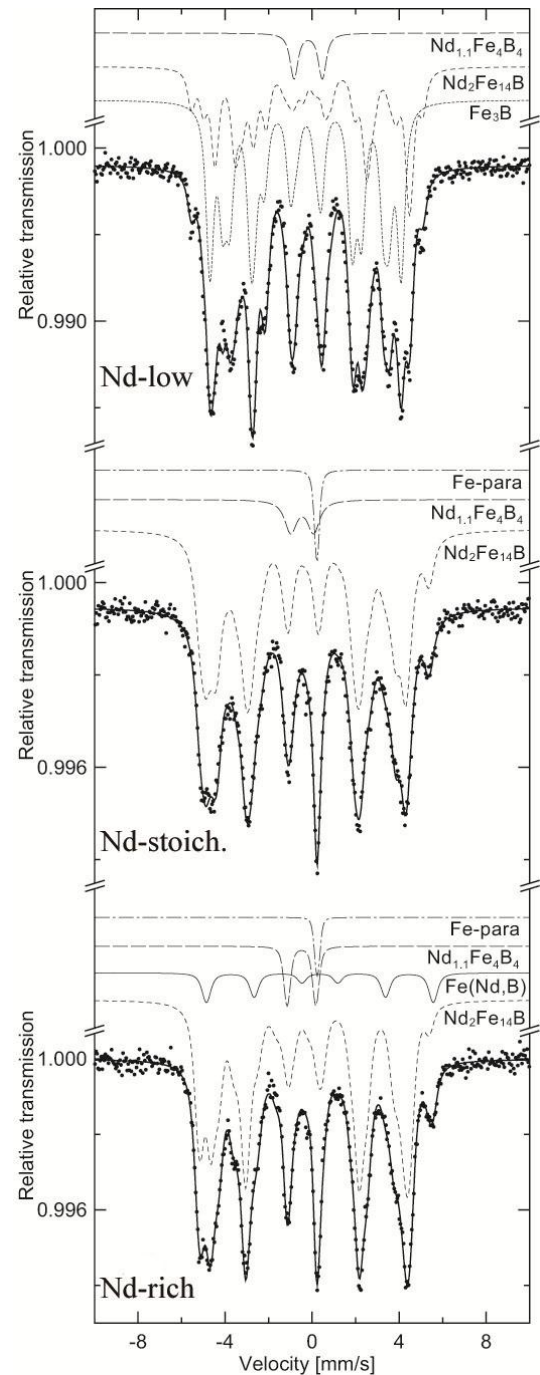


Fig. 3 – Results of MS analysis

By observing the results of XRD analysis of Nd-rich alloy, the hard magnetic phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ is identified as the primary phase. In addition to the hard magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase and boride phase the $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ phase is identified as well. Due to low reflections intensity and a great number of reflections of the identified primary phase, it was not possible to define by this analysis to which phases the unidentified diffraction maximums belong.

Results of XRD analysis of the alloy with near stoichiometric Nd content in optimized state (Fig. 2) show that this alloy has almost single phase composition with dominant amount of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hard magnetic phase. Besides the main hard magnetic phase minor amounts of other phases like $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ were detected, as well as limited amount of paramagnetic iron, probably in a phase with Zr. These phases are probably nanocrystalline and their influence on the magnetic properties is negligible. The small amount of Zr contributes to the further refinement of the hard magnetic grain structure [1] thus promoting the remanence enhancement via the interaction of exchange coupling between the grains.

The Nd-Fe-B alloy with substoichiometric Nd content (Nd-low) is multiphase. In addition to the main hard magnetic phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, the predominant presence of soft magnetic phases with high magnetization such as Fe_3B is determined.

For better insight in the phase composition of the investigated melt-spun alloys after the heat treatment the MS analysis was carried out. Given that MS analysis provides more detailed identification of phases containing Fe, apart from main magnetic phases, the presence of other soft and paramagnetic phases was determined as well. The results of MS phase analysis of investigated rapid quenched Nd-Fe-B alloys corroborate the phase compositions determined by XRD. The obtained MS spectra are presented on Fig. 1 and corresponding phase compositions are given in table 2.

Table 2. - Phase composition and relative fractions as taken from MS spectra

Phase	Sample		
	Nd-low	Nd-stoich.	Nd-rich
Fe_3B	0.58	-	-
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.38	0.92	0.87
$\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$	0.04	0.05	0.05
$\text{Fe}(\text{Nd},\text{B})$	-	-	0.08
Fe-para	-	0.03	(<<0.01)

The $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ phase identified in the Nd-rich alloy by XRD can be understood as a representative of some minor amount of a $\text{Fe}(\text{Nd})$ solid solution found by MS analysis. In the corresponding Fe (Nd) B Mössbauer component (Fig.3), non-magnetic Nd and B atoms are almost undistinguishable.

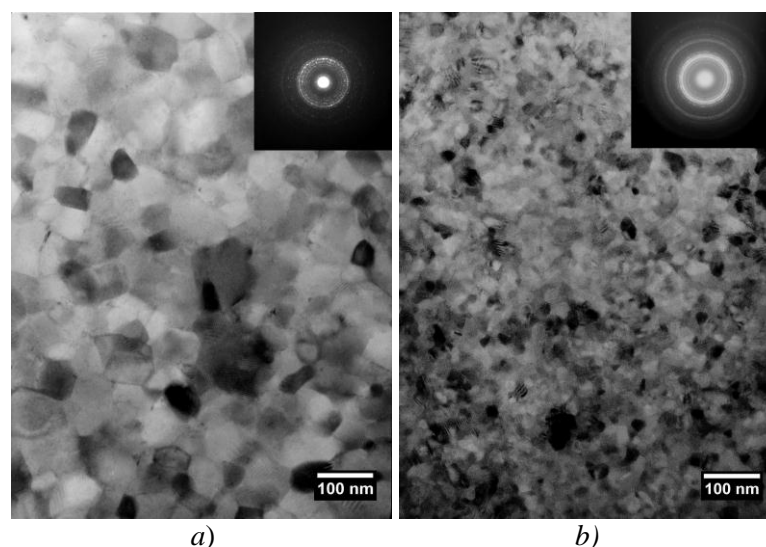


Fig. 4 – TEM images of a) Nd-low and b) Nd-rich alloy in the optimal magnetic state

Microstructures of the investigated Nd-Fe-B alloys with the nonstoichiometric Nd content in the optimized magnetic state are illustrated by TEM and HREM images given in Fig. 4 and Fig. 5. The presented TEM images confirm nanocrystalline structure of the investigated alloys and show that in a case of Nd-low alloy (Fig. 4a) the average crystal grain size is below 30 nm while in the case of Nd-rich alloy (Fig. 4b) the average crystal grain size is about 60 nm. The obtained electron diffraction patterns show very high density of diffraction rings, due to which the reliable identification of present phases was not possible. More detailed analysis of microstructure of the investigated Nd-Fe-B alloys with nonstoichiometric Nd content is given in previous publications [21-23].

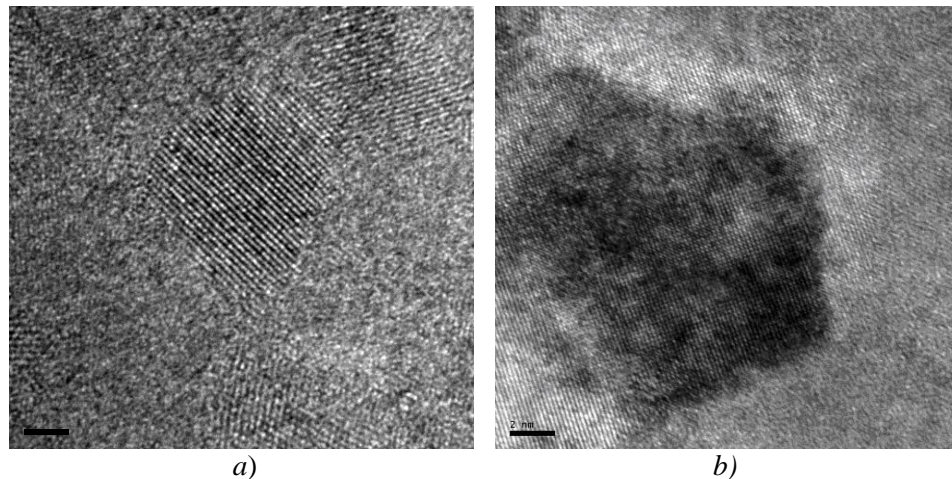


Fig. 5 – HREM images of a) Nd-low and b) Nd-rich alloy in the optimal magnetic state

The HREM analysis (Fig.5a) of the Nd-low alloy in the optimal magnetic state has confirmed that in the microstructure of the alloy there are crystal grains with the sizes about 10 nm and less. The HREM nanograph of the Nd-rich alloy in optimal magnetic state (Fig.5b) illustrates the presence of the crystal grains with the sizes of about 20 nm within the microstructure of the alloy and implies the existence of equilibrium structure, since the structure is considered to be a mixture of two phases. The crystal grains of the same phase are 120°.

The shapes of the hysteresis loops of the investigated alloys in the optimized magnetic state are shown in Fig. 6.

Measurements on SQUID magnetometer of the investigated

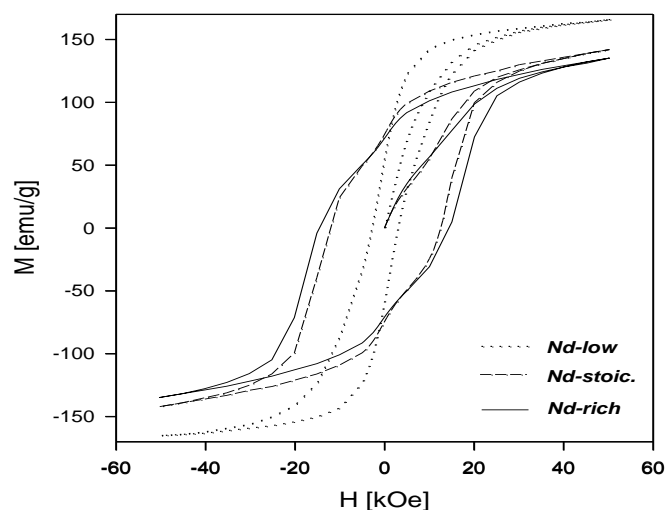


Fig. 6 - Hysteresis loops of investigated Nd-Fe-B alloys in optimized magnetic state

The obtained hysteresis loop of the Nd-rich Nd-Fe-B alloy in the optimized magnetic state (Fig.6) implies the presence of the magnetically decoupled nanocrystalline structure. The obtained high value of coercivity ($H_{cj} = 11.91$ kOe) supports this and indicates nearly a monophasic structure of the alloy with dominant content of main hard magnetic phase $Nd_2Fe_{14}B$.

Values of measured magnetic properties (Table 3.) and the shape of the obtained SQUID hysteresis loop of the Nd-stoich. Nd-Fe-B alloy (Fig.6), enhanced remanence and magnetic energy indicate that microstructure of this alloy provides conditions for the efficient interaction of exchange coupling between the grains of the main hard magnetic phase $Nd_2Fe_{14}B$. It can be assumed that the grains of hard magnetic phase are in direct contact with each other and there are no intergranular phases which would cause the magnetic isolation of the grains and thus disable the exchange interaction. Measured value of coercive force H_{cj} is 8.57 kOe, (Table 3.) is consistent with the theoretical and experimental observations i.e. it decreases with the reduction of Nd content [2,4,6].

Further increase of remanence and magnetic energy is obtained for multiphase Nd-Fe-B alloy with reduced content of Nd by forming nanocomposite structure after application of optimal heat treatment [16, 21, 24]. According to results of phase analysis of the Nd-low alloy (Fig. 2., Fig.3.) besides hard magnetic $Nd_2Fe_{14}B$ phase, soft magnetic Fe_3B and minor quantities of α -Fe phases were identified as well as the whole set of ferromagnetic Fe-Nd phases. Compared to the other two investigated alloys with dominant hard magnetic $Nd_2Fe_{14}B$ phase, remanence of this alloy is increased ($Br = 8.35$ kG) and the shape of hysteresis loop indicates enhancement of remanence.

Based on analysis and correlation of phase composition after applied heat treatment regime, measured magnetic properties as well as experimentally calculated remanence ratio, phase composition of magnetic matrix and type of intergranular mechanism which have dominant influence on the magnetic properties of investigated Nd-Fe-B alloys were defined (Table 3.).

Table 3. - Structure, magnetic properties and intergranular interactions of investigated Nd-Fe-B alloys in optimized magnetic state

Type of alloy	Structure / phase composition	Dominant influence on magnetic properties / Type of intergranular interaction	Magnetic properties		
			Br [kG]	H_{cj} [kOe]	$(BH)_{max}$ [MGOe]
Nd - rich	almost monophase $Nd_2Fe_{14}B$	Dominant amount of $Nd_2Fe_{14}B$ / Magnetic decoupled $Nd_2Fe_{14}B$ grains	6.03	11.91	7.17
Nd – stoich.	almost monophase $Nd_2Fe_{14}B$	Dominant amount of $Nd_2Fe_{14}B$ / Exchange coupling between $Nd_2Fe_{14}B$ grains	6.40	8.57	7.50
Nd - low	multiphase $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$	Nanocomposite $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ / Exchange coupling between soft magnetic Fe_3B grains and hard magnetic $Nd_2Fe_{14}B$ grains	8.35	3.09	6.58

By correlation of phase composition obtained after optimal heat treatment (Fig. 2., Fig.3.) and measured magnetic properties (Fig. 6, Table 3.), observed enhancement of remanence and significant value of maximal magnetic energy can be attributed to formation of $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$

nanocomposite i.e. presence of intergranular interaction of ferromagnetic exchange coupling between the grains of soft and hard magnetic phases. Calculated value of remanence ratio M_r/M_s of investigated Nd-low alloy obtained by measurements on SQUID magnetometer exceeds theoretical limit [6] and indicates that nanocomposite structure is formed and that the magnetic properties of investigated Nd-low alloy are under the influence of the exchange coupling.

Obtained experimental results summarily presented in tables 2 and 3. of the investigated melt-spun Nd-Fe-B alloys with different Nd content show that after applied heat treatment regimes, phase transformations were completed on the level which enabled formation of optimal magnetic microstructures on nanoscale and provided necessary conditions for intergranular interactions. Final magnetic properties of the Nd-Fe-B permanent magnetic materials determine type and kind of their potential application e.g. while exchange coupled Nd-Fe-B alloys (Nd-low, Nd-rich) are suitable for bonded magnet production [25] decoupled high coercive Nd-rich alloys are more suitable for providing magnetic flux or applications in magnetic field sensing elements [26, 27].

Symmary

Presented experimental results clearly illustrate influence of Nd content and conditions of heat treatment on formation of optimal nanocrystalline magnetic structure and thus on magnetic properties of the investigated melt-spun Nd-Fe-B alloys. Intergranular mechanisms between present phases and their influence on magnetic properties were observed and discussed on the basis of Nd content, phase composition in optimized magnetic state and values of magnetic properties.

On the basis of obtained experimental results it can be concluded that magnetic properties of the investigated Nd rich Nd-Fe-B alloy are under dominant influence of the magnetically isolated grains of hard magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase. On the other side, magnetic properties of Nd-stoich and Nd-low alloys are under influence of intergranular interaction between the present phases. The nanocrystalline structure and almost monophase composition of the Nd-stoich alloy in the optimal magnetic state have provided conditions for exchange coupling between the grains of hard magnetic phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ which has influenced the enhancement of remanence and maximal magnetic energy with consequent decrease of coercivity comparing to the Nd rich alloy. The enhancement of remanence and consequently magnetic energy despite the significant reduction of Nd content for the Nd-low alloy compared to the investigated Nd-rich and near stoichiometric Nd-Fe-B alloys comes as a consequence of exchange coupling between the grains of soft magnetic and hard magnetic phases i.e. formation of nanocomposite structure.

Research and development in the field of design of the nanocrystalline magnetic materials based on rapid quenched Nd-Fe-B alloys in the first decade of 21st century was focused on defining of correlation between starting chemical composition, synthesis conditions, heat treatment, phase composition and magnetic properties. Realized investigations have covered optimization of heat treatment regimes for the purpose of formation of nanocomposite structures and strengthening of intergranular interaction of exchange coupling which has direct influence on the enhancement of remanence and consequently on the increase of magnetic energy.

Part of these investigations were expanded on the work with amorphous precursor of Nd-Fe-B-alloys which enabled more precise control of the crystallization flow and better control of phase transformations during the heat treatment. Further grain size refinement of present phases, their uniform distribution and therefore increase of the final magnetic properties by micro alloying with different elements from the group of transition metals or/and lanthanides was one of the main focuses and it is still a part of ongoing investigations.

Better understanding of new magnetic concepts of intergranular interactions, especially from the point of view of the role of novel nanocrystalline structures of magnetic materials was enabled by introduction of the new modern high resolution techniques for characterization on nano level and multidiscipline investigative approach.

Focus of further investigations in the field of permanent magnets are development and texturing of new nanocomposite systems, development of new non-equilibrium processing routes as well as texturing techniques which would require all advanced characterization techniques from electron microscopes, atom probe, synchrotron-based spectro-microscopes, neutron scattering, high resolution magnetic imaging to large-scale computational simulations.

According to market analysis data from 2000 to 2008, the average annual growth rate of global rare earth permanent magnet market maintained about 25% with an increase in the first quarter of 2010 to more than 30%. The output of China as the main Nd-Fe-B producing country in the world in 2009 was 94 kilotons. The major Nd-Fe-B manufacturers in China have gradually turned from medium and low-end low value-added application market to high-end application market, for instance, VCM, automobile, wind power, MRI instrument, and so on.

In the following years, there will be a vigorously increasing demand for rare earth permanent magnet in the fields such as wind power, new energy vehicles, and energy-saving home appliances with the improved requirements of energy saving & environment protection as well as the solutions of technical matters.

Acknowledgement

This work has been supported by the Ministry of Science of the Republic of Serbia (Project No. 172037).

References

1. Goll D., Kronmüller H.: *Naturwissenschaften*, 2000, 87, 423.
2. Coehoorn R., de Mooij D.B., Duchateau J.P.W., Buschow K.H.J., *J. Phys.*, 1988, C8, 669-670
3. Panagiotopoulos I., Wtianawasam L., Hadjipanayis G.C., *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, 152, 353-358
4. Davies H.A., *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, 157-158, 11-14
5. Manaf A., Zang P.Z., Ahmad I., Davies H.A., Buckley R.A., *IEEE Trans. Magn.*, 1993, 29, 2866
6. Kneller E.F., Hawig R., *IEEE Trans. Magn.*, 1991, 27, 3589
7. Manaf A., Buckley R.A., Davies H.A., Leonowicz M., *J. Magn. Magn. Mater.*, 1991, 101, 360
8. Guthfleisch O., Bolero A., Handstein A., Hinz D., Kirchner A., Yan A., Müller K.H., Schultz L., *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, 242-245, 1277
9. Ahmad I., Davies H.A., Buckley R.A., *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, 157-158, 31
10. Hirosawa S., Shigemoto Y., Miyoshi T., Kanekiyo H., *Scr. Mater.*, 2003, 48, 839-844
11. Guthfleisch O., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, 33, R157 – R172
12. Ping D.H., Wu Y.Q., Kanekiyo H., Hirosawa S., Hono K., in *Proc. of 16th Intern. Workshop on Rare Earth Magnets*, 2000
13. Talić N., Žák T., Stajić-Trošić J., Menuškov V., *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, 258-259, 577-579
14. Talić N., Čosović V., Stajić-Trošić J., Žák T., *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, 272-276, 1911-1912
15. Grujić A., Talić N., Maričić A., Stajić-Trošić J., Čosović V., Radojević V., *Sci. Sint.*, 2005, 37 (2), 139-145
16. Čosović V., Žák T., Talić N., Grujić A., Stajić-Trošić J., *J. Alloy Compd.*, 2008, 456, 251-256
17. Žák T., Talić N., Čosović V., Stajić-Trošić J., Grujić A., *J. Serb. Chem. Soc.*, 2010, 75 (9), 1271-1277

18. Žák T., in Mössbauer Spectroscopy in Material Science, M. Migliorini and D. Petridis (eds.), Bratislava, 1999, pp. 385-390
19. Fruchart R., L'Heritier P., de Réotier P.D., et al., J. Phys. F: Met. Phys., 1987, 17, 483
20. Hinomura T., Nasu S., Kanekiyo H., Hirose S., J. Jpn. Inst. Met., 1997, 61, 184
21. Talijan N., Čosović V., Stajić-Trošić J., Grujić A., Žák T., Lee Z., Radmilović V., Mater. Trans., 2009, 50 (9), 2302-2307
22. Čosović V., Talijan N., Grujić A., Stajić-Trošić J., Žák T., Lee Z., Radmilović V., Sci. Sint., 2009, 41 (2), 209-218
23. Talijan N., Čosović V., Žák T., Grujić A., Stajić-Trošić J., J. Min. Metall., 2009, 45 B (1), 111-119
24. Čosović V., Grujić A., Stajić-Trošić J., Spasojević V., Talijan N., Mat. Sci. Forum, 2007, 555, 527-532
25. Grujić A., Talijan N., Stojanović D., Stajić-Trošić J., Burzić Z., Aleksić R., Balanović Lj., J. Min. Metall., 2010, 46 B (1), 25-32
26. Nedeljković D., Radojević V., Čosović V., Serbez T., Talijan N., Aleksić R., Sensor. Mater., 2006, 18 (2) 63-70
27. Radojević V., Talijan N., Grujić A., Čosović V., Aleksić R., J Optoelectron. Adv. M., 2007, 9 (8), 2424-2429

IT

***ENGINEERING AND TECHNOLOGY
INŽENJERSTVO I TEHNOLOGIJA***



MINERALOGICAL CHEMICAL COMPOSITION OF SLAG FORMED IN TECNOLOGICAL PROCESSES OF IRON AND STEEL PRODUCTION

MINERALOŠKO HEMIJSKI SASTAV TROSKI FORMIRANIH U TEHNOLOŠKIM PROCESIMA PROIZVODNJE GVOŽĐA I ČELIKA

Snežana Dević¹, Mira Cocić², Mihovil Logar³

¹Institut IMS, Bulevar vojvode Mišića 43, 11000 Beograd, Srbija

²Tehnički fakultet Bor, V.J 12, 19210 Bor, Srbija

³Rudarsko geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija

snezna.devic@institutims.rs; mcocic@tf.bor.ac.rs; miogar@eunet.rs

Abstract

The aim of this paper is to present all slag which is formed in technological processes of iron and steel production. This paper shows productive aggregates in which slag is formed. Slag formed in five technological processes of iron and steel production is chemically examined with XRF method, and mineralogically examined with optical method (microscopy of reflected or refracted lights). Choice of microscopy is defined by sort and nature of slag. All showed in this paper is result of big experience in slag formation and examination process [1]. This paper, as result of practice, is contribution to young explorers in the field of metallurgy and mineralogy of synthetically minerals, so they can complete their knowledge about iron and steel production process.

Key words: metallurgical slag, iron, steel, micro view, optical method

Izvod

Rad prikazuje sve troske koje su formirane u tehnološkim procesima proizvodnje gvožđa i čelika. Ovaj rad prikazuje i proizvodne agregate u kojima je troska formirana. Troska formirane u pet tehnoloških procesa proizvodnje gvožđa i čelika ispitana je hemijski XRF metodom i mineraloški optičkom metodom (mikroskopija odbijene svetlosti ili propuštene svetlosti). Izbor mikroskopije je definisala vrsta i priroda troske. Sve prikazano u ovom radu je rezultat velikog iskustva u procesima formiranja i ispitivanja troske [1]. Ovaj rad kao rezultat prakse je doprinos mladim istraživačima u oblasti metalurgije i mineralogije sintetičkih minerala, tako da mogu upotpuniti znanje o procesu proizvodnje gvožđa i čelika.

Ključne reči : metalurška troska, gvožđe, čelik, mikro izgled, optička metoda

Introduction

In technological processes of iron and steel production metallurgical slag appears as unimportant product. Some slag can be used later, according to their characteristics, as secondary raw materials, like it is case with slag formed in technological process of iron production at Blast furnance and converters slag formed in steel production at Converter steel plant. Other metallurgical slag is mostly left over as unproductive and profitless. In iron and steel production, it is slag that is formed first in Blast furnance and then mixers slag in Mixer aggregate where adjustment of iron configuration from Blast furnance takes place. After right iron configuration is made, mixers slag is formed, iron is going in converter and steel is producing with special technological operation. Then third slag is formed, in other words converters slag. There are more slag forming in iron and steel production process in casting ladle and mould. This slag is forming in aggregates at Converter Steel Plant. All slags are different. Results of mineralogical-chemical research determine slag character. It was later used for quality valorization.

Experimental part

Experimental part include examination of mineralogical and chemical composition Blast furnance slag, mixers slag, converter slag, casting ladle slag and mould slag. Chemical compositions examined with XRF method, and mineralogical composition of all slag with optical method –microscopy in refracted and reflected light.

Results and discussion

Research results showed that slags formed in iron and steel production processes have very different character. Difference are in form, colour, shine, mineralogical composition and chemical composition. Blast furnance slags (Table 1) are basis up to 1.0 and this are acid slags. They are mostly glassis – amorphous structure [2], [3]. It is rarely that we can notice nucleus of future crystals or already formed crystals of mineral like gelenite, acermanite, fayalite, phirite or other sulphide. It depends of presence mixture – pour in furnance.

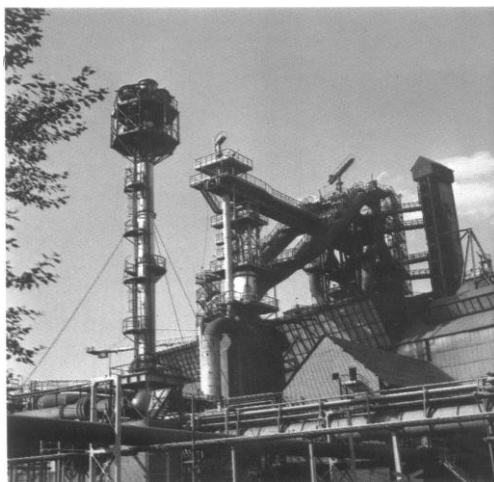
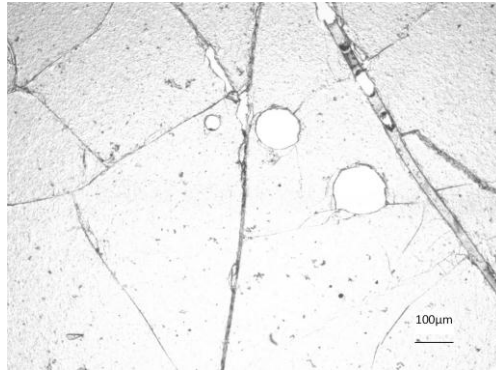


Figure 1. Appearance of metallurgical device of Blast furnance - Steel Plant Smederevo



*Figure 2. Micro view of Blast furnace slag – refracted light , parallel nikols;
Glasses structure of Blast furnace slag*

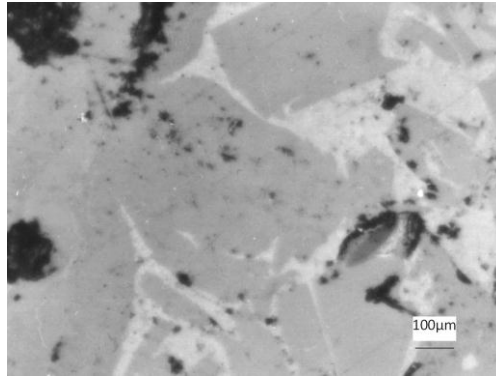
Table 1. Chemical composition of Blast furnace slag - Steel Plant Smederevo

Sampl	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Fe	S	TiO ₂	CaO/SiO ₂
24462	37.13	40.00	7.94	8.80	0.56	0.43	0.64	0.34	0.93
24463	37.80	39.52	7.75	8.94	0.53	0.32	0.62	0.32	0.96
24464	36.54	40.17	7.50	9.07	0.57	0.39	0.56	0.32	0.91
24516	39.07	39.08	7.90	9.14	0.46	0.34	0.73	0.31	1.00

Mixers slag is formed in technological aggregate Mixer Figure 3 . Iron from Blast furnace comes to Mixer. Certain additions are added in mixer, in order to adjust iron chemical composition. Afterward iron is transported in pots to Converter, where steel is produced. Mixers slag is acid with basis from 0.9 to 1.0 (Table 2). Fundamental mass of slag is glass, but glass has, also, minerals, often tefroite and faylite (olivine group) or akermanite and gelenite (melilite group).



Figure 3. Appearance of metallurgical device Mixer – Steel Plant Smederevo



*Figure 4. Micro view of Mixers slag base – reflected light, parallel nikols;
Glasses structure of Mixers slag with formed crystal in glasses base*

Table 2. *Chemical composition of Mixers slag - Steel Plant Smederevo*

Sampl	SiO ₂	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe	MgO	P	S	C	CaO/SiO ₂
302814	36.78	34.93	1.19	2.45	7.10	13.46	0.035	0.13	0.66	0.94

Converters slag is very different in chemical composition and mineralogical composition than Blast furnace slag and mixers slag. It is very basic, $B = \text{CaO/SiO}_2$ is approximate 3 and more. Thus basic slags have characteristic mineralogical composition. In converters slag, main mineral is Dicalcium silicate, more exactly, its β allotropic modification with name Larnite. Larnite is in granular form or in dendrite form. Mineral grains are often rough and with lamellar. Beside Larnite, there is Calcium ferrite or Magnesium ferrite, Tricalcium silicate and, sometimes, Vistite. Free CaO can be formed if there is bigger content of Calcine component. Tricalcium silicate in slag is spear-like or prismatic forms. Table 3. shows chemical composition of Converter slag. Converters, where Converters slag is formed in steel production process, are showed in Figure 5. Micro view of Converters slag in reflected light is showed in Figure 6.

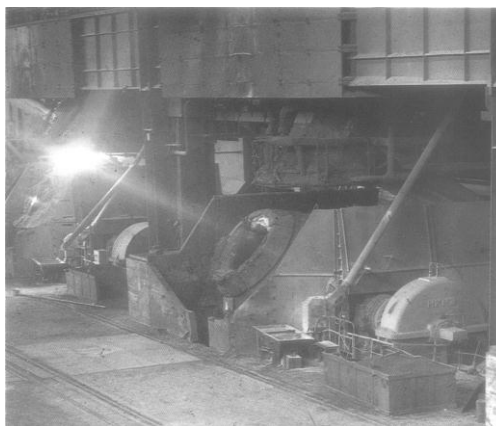


Figure 5. Appearance of metallurgical device of Converters - Steel Plant Smederevo



Figure 6. Micro view of converter slag -- reflected light, parallel nikols;

Table 3. Chemical composition of Converter slag - Steel Plant Smederevo

Sampl	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe uk.	CaO/SiO ₂
1	48.44	14.35	6.06	2.44	2.37	13.67	3.43
2	49.46	14.17	7.70	4.66	3.03	15.5	3.87
3	48.01	15.46	5.80	5.45	1.33	17.58	3.10
4	54.25	11.16	5.25	2.66	3.21	14.69	4.86

Slag from casting ladle is basic slag and CaO/SiO_2 is about 3. Chemical composition of this slag is showed in table 4. Content of Al_2O_3 is bigger, which is logical, because after steel production in converter, steel calms down in casting ladle with aluminum – aluminum calm steel [4]. All this depends on produce plan for steel production.



Figure 7. Appearance of metallurgical device of casting ladle- Steel Plant Smederevo

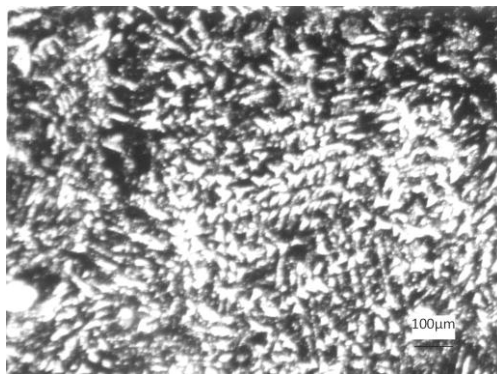


Figure 8. Micro view of casting ladle slag refracted light , cross nikols;

Table 4. Chemical composition of slag from Casting ladle - Steel Plant Smederevo

Sampl	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	S	Fe uk.	CaO/SiO ₂
1	33.53	14.59	2.61	7.79	0.12	24.68	0.14	9.73	2.24
2	31.33	13.73	3.38	7.39	0.14	30.34	0.087	8.19	2.56

Slag from mould is mostly glass-like or partially crystalline structure. This is showed in Figure 10. Crystalline phase of this slag is often minerale Kuspidine $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$. Beside Kuspidine, also Graphite C, Melilite $\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})(\text{Si,Al})_2\text{O}_7$ and metallic inclusion can appear [5],[6]. Mineral Kuspidine is formed in slag from mould [7], [8] according to next reaction:



During Kuspidine formation, fluore stays tied and works area pollution decreases. Kuspidine characteristic are spear-like forms [9]. The name comes from the latin word *cuspos*, which means „spear“. Minerale Melilite is often in Blast furnance slags and slags from mould. Melilite is typical for glass-like and acid slags. Melilite is isomorphic mineral mixture of Gelenite $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{SiO}_7$ and Akermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Minerals appear in short pillar and thick plate forms.



Figure 9. Appearance of radial casting machine where is mould for slag formation - Steel Plant Smederevo

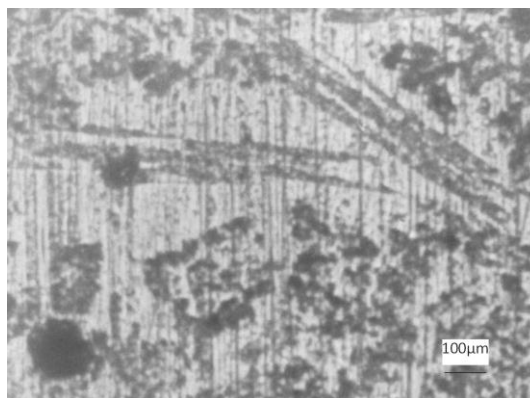


Figure 10. Micro view of slag from mould - reflected light, parallel nikols;

Table 5. Chemical composition of slag from mould - Steel Plant Smederevo

Sampl	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	Fe	Na ₂ O	K ₂ O	C	CaO/SiO ₂
1	38.72	37.17	9.49	0.65	0.64	0.80	4.73	0.43	0.52	0.95
2	37.62	36.03	11.21	1.07	0.65	0.91	4.63	0.41	0.43	0.96

Conclusion

Based on the results presented in this paper, the complexity and interconnection of technology processes of iron and steel production can be clearly seen. All technological processes take place in specific technological aggregates. Slag is formed in each aggregate during the technological process. The character of formed slag in technological processes is different. Showed characteristics of formed slag determine slag valorization. So far, the best valorized slag is slag from Blast furnace and converter slag. The possibility for other slag valorization is researched.

Reference

1. S.Dević : Mineralogical –chemical characteristics and slag minerals morphology in the Sartid's Steel Plant, 11th International metallurgy and materials Congress, Istanbul, Turkey, Proc., 2002, p.46
2. S.Dević : Mineralogical and chemical examination slag from Blast furnace Steel plant Smederevo , Graduate degree, 1980, Faculty mining and geology, Belgrade
3. S.Dević, D.Urošević: Phenomenon and characterization of glass basic phase of silicate slag in Black metallurgy, 8th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Wyoming, USA, 2006, CD Proc., ISBN – 10 0-470-09732-9
4. S.Dević, M.Logar, Z.Slović, R.Galjak, M.Cocić : Mineralogical chemical changes of magchromic bricks from casting ladles lining after the exploitation ,3rd Macedonian Conference of Metallurgy, Ohrid, Macedonia,Proce., 2000, pp.335-340
5. S.Dević: Mineralogical study of casting powders effect on nozzles during continuous steel casting, Magistar thesis, 2000, Faculty mining and geology, Belgrade

6. S.Dević, I.Živojinović, R.Carli, G.Faraveli : SEN wearing experimental evidences of strong casting powder matrix effect, 4th European Continous Casting Conference, Birmingham, UK, Proce., 2002, pp. 932-938
7. W.McCaughey, K.Kautz, 1948 ,Am minera., pp .200
8. J.H.Park, J.S.Park, J.Y.Ko : Improvement of slab surface quality by the use of sintered and fused mould fluxes, Steel Times/ Steel times International, 1998, pp. 14-17
9. F.V.Čuhrov, 1972, Minerali, Tom III, Silikati sa jediničnim i dvojnim silicijum kiseoničnim tetraedrima, Moskva pp 803 - 807



SUPERCRITICAL FLUID CO₂ EXTRACTION ON LICHEN *U. barbata* L.

Kiril Lisichkov, Stefan Kuvendziev

*Faculty of Technology and Metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius",
Skopje, R. Macedonia*

klisickov@yahoo.com ; stefannk@t-home.mk

Abstract

Non-conventional separation procedure - supercritical fluid CO₂ extraction (SFE-CO₂) conforms to the strict demands of the precise process eco-technologies. It represents a perspective method especially in obtaining eco-friendly extracts from vegetable and animal raw materials.

*The influence of operating parameters (raw material' granulation, extraction fluid' flow rate, operating pressure, operating temperature and extraction time) on the yield of extract and usnic acid, has been studied throughout the extraction process on *Usnea barbata* L., by application of supercritical CO₂ (SFE-CO₂). The separation process in all experiments was conducted at operating temperature of 25 °C and operating pressure of 50-55 bar. The extraction of active components from the lichens by supercritical CO₂ was performed in a high-pressure, extraction "pilot-plant" for processing solid raw materials.*

Keywords: SFE-CO₂, usnic acid, lichen

1. INTRODUCTION

The lichens are lower tallow phytogetic herbs and represent a symbiosis between algae and fungi. The lichens vegetate on different substratum as: ground, branches, different kind of trunks, stones even on big rocks. The talus of lichens is different by size, shape and color depending of appearance and family to which belongs [1,2].

The lichens – symbiotic organisms from fungi and algae consist of huge number of organic compounds, so-called lichen's substances that are more or less typical for that group of cryptogames [3,4].

The lichens consists many different chemical compounds as: amino acids derivatives, sugar alcohols, aliphatic acids γ -, δ - and macrocyclic lactones, mono cyclic aromatic compounds, quinines, chromones, xanthonones, dibenzofuranes, depsides, depsidones, depsones, terpenoids, steroids and carotenoids [1,5].

2. EXPERIMENTAL PART

Oak tree' obtained lichene *Usnea barbata* L. was used as a working raw material in the experimental researching. This kind of lichen is widely spread in deciduous and evergreen woods. The material was gathered during a year and was kept in herbarium form, with humidity of 10.46 %. Working raw material that was use for performing of our experiments was gathered from the woods of Kozuf region, R. Macedonia. The lichen was granulated in inert area and for the experiment where in use fraction of 0.5-1.0 mm [1,6,7].

Supercritical fluid extraction from working raw material was done in semi industrial pilot plant. The apparatus has extraction and separation vessels of 4 dm³ and 4 dm³ in volume, respectively. Maximum working pressure is limited at 500 bar and the extraction temperature can be varied from ambient to 130 °C. The sample is loaded into extraction vessel and extracted with supercritical carbon dioxide. Pressure and temperature changes in the separation vessel cause the condensation or precipitation of the soluble components from CO₂ fluid. After separation, CO₂ is recycled. The average mass flow rate of CO₂ is about 20 kg/h and extraction time 3 hours.

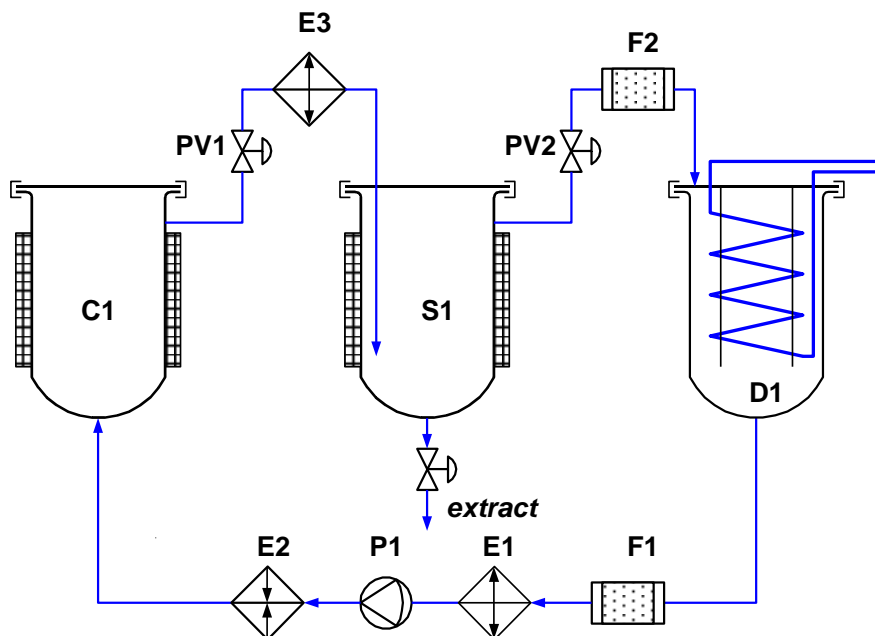


Fig3. Schematic flow sheet of supercritical extraction pilot plant (Uhde. Germany)
(C1 – extractor; S1 – separator; D1 – CO₂ tank)

For purification of active component to determined purity, the obtained extract was many times treated with warm 96% ethanol, in which case the result where yellow crystals which present pure usnic acid.

The extract quality (quantity of the usnic acid) is followed by applying of HPLC method, on the instrument type HP 1090, column ET 250/8/4 nucleosil C18 Machery - Nagel, mobile phase isocratic 30% 0.05 M (NH₄)₂CO₃ +70% CH₃OH at 0.5 ml/min flow rate and DAD detector (298 nm, 35 °C).

3. RESULTS AND DISSCUSION

Supercritical fluid CO₂ extraction on lichen *Usnea barbata* L.

The influence of the operating conditions (raw material' granulation, extraction fluid' flow rate, operating pressure, operating temperature and extraction time) on the yield of extract and the yield of usnic acid has been analyzed during the supercritical fluid CO₂ extraction on lichen *Usnea barbata* L. The separation process in all of the experiments was conducted at the following operating conditions: operating temperature at 25 °C and operating pressure at 50-55 bar.

Influence of the granulation of the raw material on the SFE-CO₂ process

Obtained results for the influence of the material' granulation on the yield of total extract and the yield of usnic acid are presented graphically (fig.1):

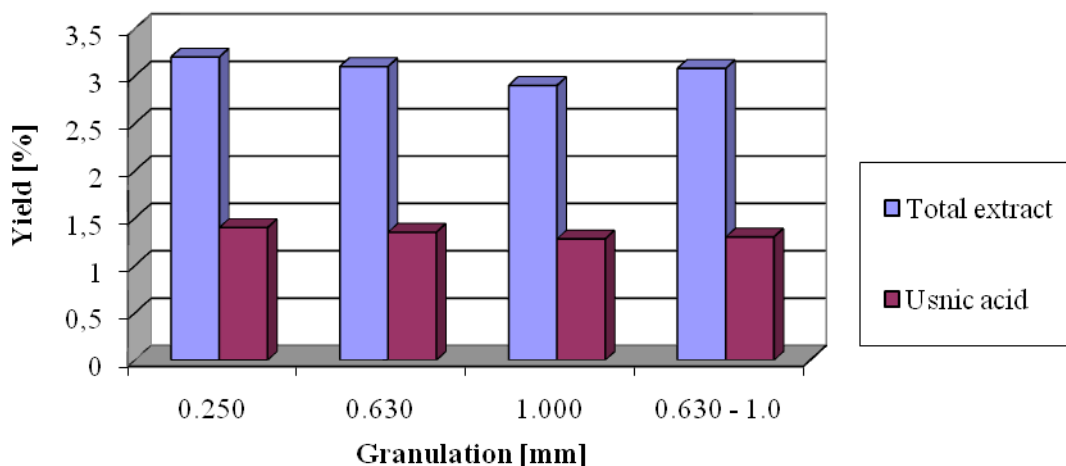


Fig.1. Influence of lichen' granulation on SFE-CO₂ process
(Operating parameters: $P = 300$ bar; $t = 60$ °C; $Q = 20$ kg CO₂/h; $\tau = 3$ h; $W = 10.46\%$)

Presented results indicate that the variation of the lichen' granulation has no great influence on the yield of total extract and usnic acid. Although, at smaller granulation of the material, slightly higher values of yield were recorded which is in accordance to the Fick law of mass transfer as smaller granulation of the material provides greater mass transfer contact surface for the extraction fluid and the raw material. When analyzed systematically, going from smaller to bigger granulation as well as focusing on mixed granulation fraction, experimental results indicate a minor difference for yield percentage values. This is due to the symbiotic nature of the lichen, algae - fungus, that provides specific physical constitution. Namely, algae have a specific „threadlike” constitution and the granulating process of the lichen produces „threadlike” shaped particles that have only minor influence on the total yield at higher operating pressure. Therefore, for all further experiments were performed by using the mixed material granulation with particle diameter of 0.630 - 1.0 mm.

Influence of operating flow rate on the SFE-CO₂ process

In order to determine the influence of the extraction agent' (CO₂) operating flow rate on the yield following experiments were conducted at constant values of operating pressure, operating temperature, extraction time and granulation while the operating flow rate of the extraction agent (CO₂) was altered in the range 10-30 kg CO₂/h.

Obtained results are given graphically (fig.2):

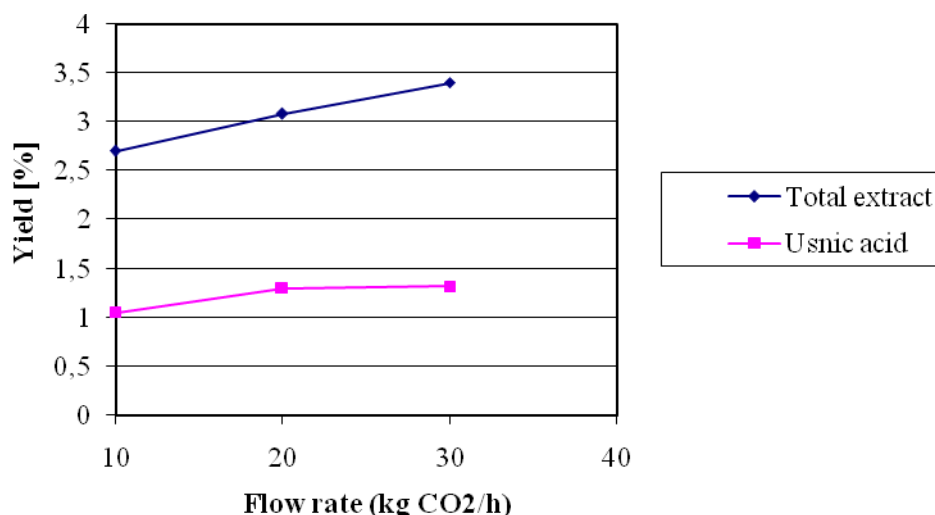


Fig.2. Influence of operating flow rate of SFE – CO₂ fluid
(Operating parameters: $P = 300$ bar; $t = 60$ °C; $\tau = 3$ h; $d = 0.630$ - 1.0 mm; $W = 10.46\%$)

Analysis of presented results suggests that higher operating flow rate has a positive influence on the total extraction yield. On the other hand, the positive proportional influence of the operating flow rate on the active component - usnic acid' yield is only minor. Considering the main goal of the extraction process, that is obtaining higher yield values of the active component- usnic acid, further experiments were performed at a constant flow rate of supercritical CO₂ at 20 kg CO₂/h.

Influence of operating pressure on the SFE-CO₂ process

The influence of the operating pressure on the process was examined at isothermal conditions. The operating pressure of the extraction fluid was being altered in the range from 100 - 400 bar by application of the "step-wise" technique and at a constant operating temperature.

The results of these experiments are given graphically (fig.3):

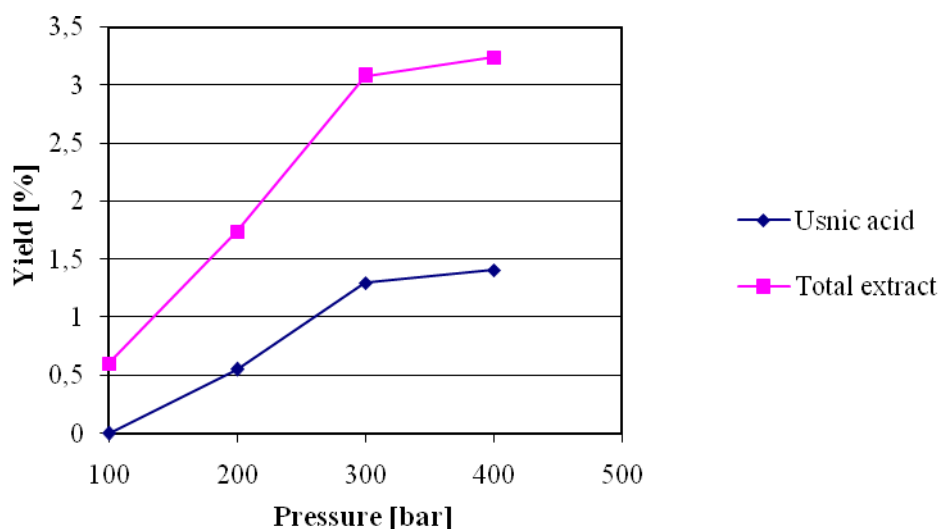


Fig.3. Influence of operating pressure on SFE-CO₂ process
(Operating parameters: $t = 60$ °C; $\tau = 3$ h; $Q = 20$ kg CO₂/h; $d = 0.630$ - 1.0 mm; $W = 10.46\%$)

The usnic acid extraction process begins at a pressure value higher than 100 bar. Regarding the density of the supercritical fluid, highest yield variations are achieved at a density range from 700 to 850 kg/m³.

Influence of operating temperature on the SFE-CO₂ process

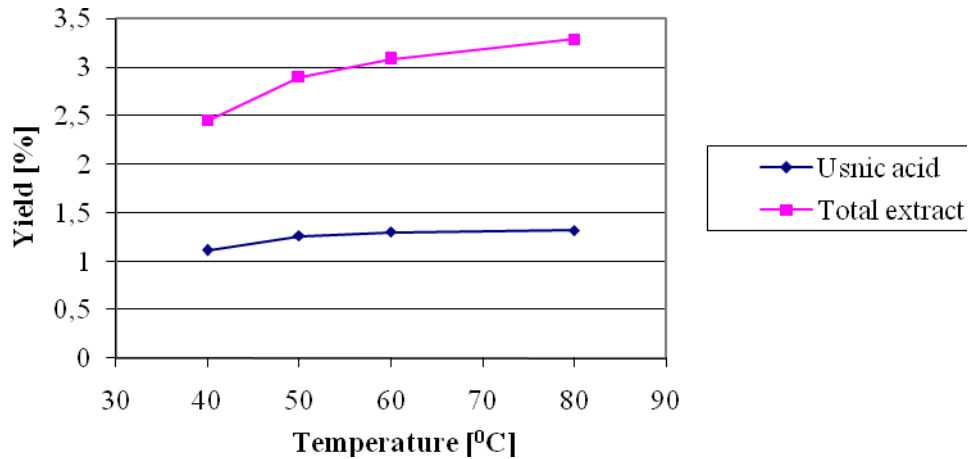


Fig.4. Influence of operating temperature on SFE-CO₂

(Operating parameters: $P = 300$ bar; $\tau = 3$ h; $Q = 20$ kg CO₂/h; $d = 0.630$ -1.0 mm; $W = 10.46\%$)

Regarding the temperature's positive influence on the yield of usnic acid, the range from 40 to 60 °C is of particular importance and interest due to the fact that this positive influence is accompanied by the adequate yield increase resulting from the increase of the vapour pressure. Actually, further experiments were guided at a constant temperature of 60 °C.

Influence of extraction time on the SFE-CO₂ process

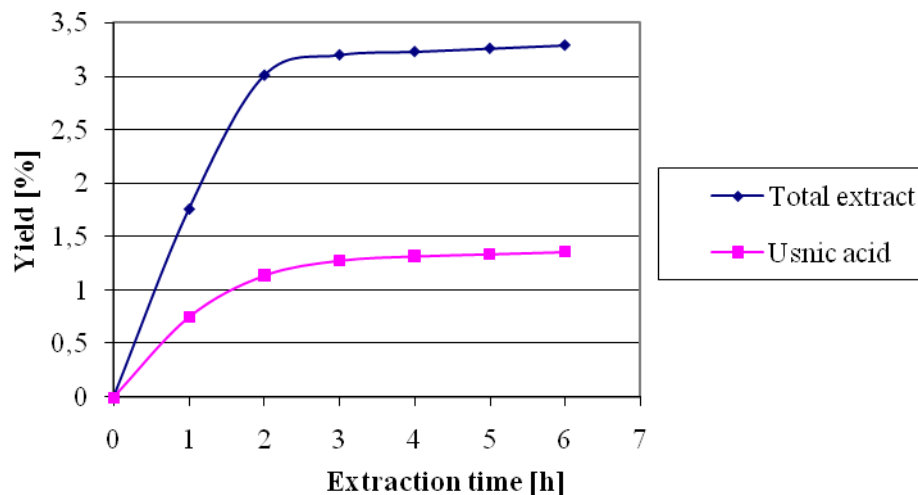


Fig.5. Influence of extraction time on SFE-CO₂ process

(Operating parameters: $P = 350$ bar; $t = 60$ °C; $Q = 20$ kg CO₂/h; $d = 0.630$ -1.0 mm; $W = 10.46\%$)

The functional dependency of total yield and the usnic acid' yield from the extraction time (fig.5) presents the supercritical extraction process dynamics. The interpretation of the results indicates a desired range from 3 to 4 hours, as the process enters equilibrium state.

4. CONCLUSION

Appropriate interpretation and analysis of the experimentally obtained results provide the following conclusions:

- By supercritical fluid extraction of usnic acid from oak tree *Usnea barbata* L. Lichen, highest yield values (up to 56% mass) were achieved at a operating pressure of 300 bar, operating temperature at 60 °C and extraction time of 3 h.
- At operating temperature of 40 °C and lower pressure values, extraction agent' density is much higher hence providing greater solubility capacity. On the other hand, the usnic acid has higher vapour pressure values at higher temperatures and therefore higher solubility at higher temperatures. Accordingly, this contradicts the extraction fluid (CO₂) density at lower pressure values. It can be concluded that the extraction process should be performed "deep" in the supercritical region, at temperature and pressure values exceeding 60 °C and 300 bar;
- Obtained results regarding usnic acid extraction yield, extracted from *Usnea barbata* L., are clearly indicating the significant advantage of the supercritical extraction process over the classic solid-liquid extraction process, where a maximal yield value obtained by application of ethanol as an extraction agent, is only 27.22% mass.

REFERENCES

- [1] Lisichkov K., PhD Thesis, Fac. of tech. and metall., Skopje, 2002
- [2] Ahmadjian V., Mason E.H., *The Lichens*, Academic Press, New York and London, 1973
- [3] Brash J., Jacobsen P., *Alergologie*, 1991, 14, 99
- [4] Bhupesh C.R. et al., *Int. Journal of Food Sci. and Tech.*, 1996, 31, 137
- [5] Culberson C. F., Elix J. A., *Lichen substances*, Academic Press, London, 1989, p. 509
- [6] Dausgas E. et al., *J. Agric. Food. Chem.*, 1998, 46, 4347
- [7] Ribar B. Djarmati Z. et al. *J. Crystall. Spectr. Research*, 1993, 23-2, 107



WELL WATER TREATMENT FOR FOOD INDUSTRY APPLICATIONS IN INDUSTRIAL AREA OF ALBANIA

PhD. Luljeta Xhagolli¹; Msc. Elibjonda Gjergjindrea²; Msc. Gentian Hyka³

¹*University of Tirana. Faculty of Natural Sciences. Department of Industrial Chemistry*

^{2,3}*Laboratory of "Stefani & Co" Brewery*

Contact: lulipinguli@yahoo.com

Abstract

Water is the most important component especially on food industry. Optimal performance of food industrial processes needs a great amount of water. In breweries to produce 1 hl of beer it needed a lot of water ranged from 5 to 10 Hl. Except water used as raw material, the major part of this water is used for cleaning process of equipments (Cleaning in place system) and housekeeping. From the other hand a considerable amount of water is used for steam production air compressors, heat exchangers and cooling towers. Water that we have analyzed is taken from the industrial area of Tirana "Komuna Kashar". All food industries localised in this area use well water.

At "Stefani & Co" brewery exists different kind of water treatment techniques. Water used as raw material (for beer production) is treated with reverse osmosis technique. This is a very expensive treatment method referring the high quantity of water using in brewery.

In order to improve filtration efficiency, minimizing corrosion and precipitation phenomena's in this paper we have recommended some alternative techniques for water pretreatment. Pretreatment method is a function of water parameters and the final objective for water application.

Key words: Water, pretreatment, filtration, reverse osmosis, hardness, corrosion, precipitation, turbidity.

1. Aims and Background

Every industrial water system is unique, not only in the production operations it supports and the sources of water it receives, but also in the degree of inherent variation encountered due to the factors listed above [1]. While a very sensitive treatment program that must operate within a narrow control range may be suitable for one system, another system requiring the same degree of protection may be incapable of maintaining the required control. Consequently, inferior results must be accepted unless the system is improved to support the sensitive program. In operating systems, proper treatment of influent, boiler, cooling, and effluent waters often requires constant adjustment of the chemistry to meet the requirements of rapidly changing system conditions. A well designed program is essential to maintaining proper control [3].

Groundwater's usually are rich on a wide variety of mineral species arranged in complex layers, or strata. In contrast to surface supplies, groundwater's are relatively free from suspended contaminants, because they are filtered as they move through the strata. The filtration also removes most of the biological contamination. Some groundwater with a high iron content contain sulfate reducing bacteria. These are a source of fouling and corrosion in industrial water systems. Groundwater chemistry tends to be very stable over time. A groundwater may contain an undesirable level of scale forming solids, but due to its fairly

consistent chemistry it may be treated effectively. As groundwater encounters different minerals, it dissolves them according to their solubility characteristics. In some cases chemical reactions occur, enhancing mineral solubility [9].

A good example is the reaction of groundwater with limestone, lime and sodium bicarbonate [2]. Limestone is a mixture of calcium and magnesium carbonate. The slightly acidic groundwater reacts with these basic components in a neutralization reaction that forms a salt and a water of neutralization. The salt formed by the reaction is a mixture of calcium and magnesium bicarbonate. Both bicarbonates are quite soluble. This reaction is the source of the most common deposition and corrosion problems faced by industrial users if the groundwater is not treated before use in industrial cooling and boiler systems. In boiler feed water applications, the thermal breakdown of the bicarbonate in the boiler leads to high levels of carbon dioxide in condensate return systems [4]. This can cause severe system corrosion. The most common causes of corrosion are dissolved gases (primarily oxygen and carbon dioxide), under-deposit attack, low pH, and attack of areas weakened by mechanical stress, leading to stress and fatigue cracking. These conditions may be controlled through maintenance of proper pH and alkalinity levels, control of oxygen and boiler feedwater contamination, reduction of mechanical stresses and operation within design specifications, especially for temperature and pressure.

Deaerators in a brewery are used to cold or heat feedwater in order to reduce oxygen and other dissolved gases to acceptable levels. This process is very important especially for water used in filter, boilers or heat exchangers [11].

2. Experimental

2.1 Monitoring and reporting

Experimental work was realized at "Stefani and Co" brewery one of the biggest brewery in Albania situated at industrial area of Tirana. Brewery and all the other food industry situated in this area use well water from the basin localised at Komuna Kashar [12].

Water in this brewery is used for different purposes:

1. Water as raw material (water for beer production)
2. Water for cleaning (cleaning in place system CIP) and housekeeping
3. Water for boiler, heat exchangers, cooling towers etc.
4. Tap water for different purposes

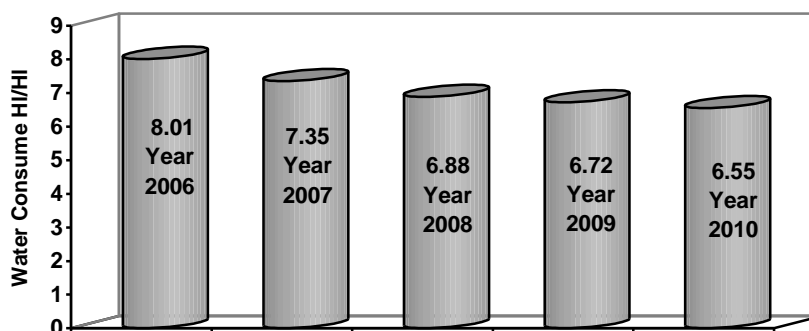


Figure 1. Brewery Well - Water Specific Consume in years.

For 2010 the total well water consume was 6.55 hl/hl beer from which 4 hl/hl beer produced is water as raw material treated by reverse osmoses, 0,7 hl/hl is the volume of soft water used for boiler and cooling process treated and the rest was the volume of water used for housekeeping and manual washing procedure (just chlorinated water).

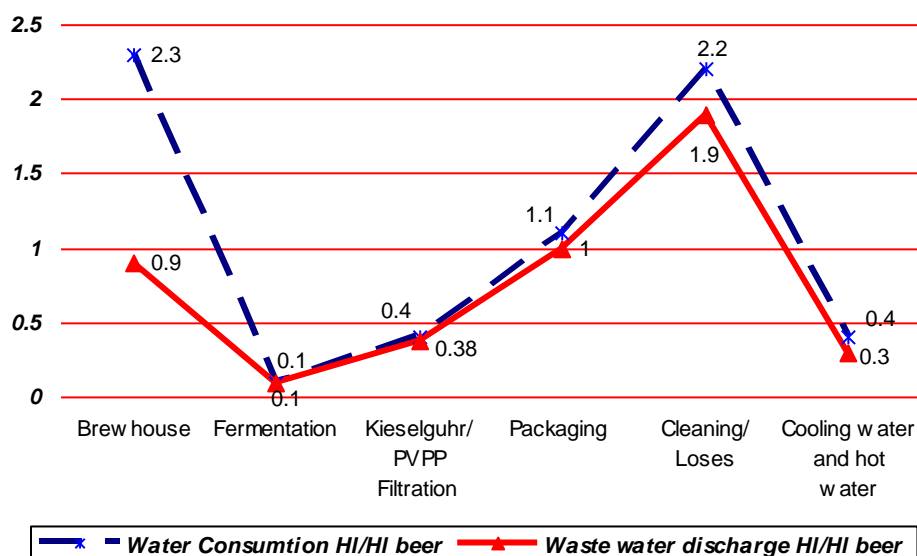


Figure 2. Specific consumption and specific waste water effluent in different sections of beer production for 2010

All well-waters used for different purposes passed through a sand filter. There are two osmose reverse filters each of them has in the entrance a safety cotton filter (5 μ m). Osmose reverse water is very expensive so we are looking for new treatment techniques in order to reduce the amount of water used especially for cleaning purposes. Objective is to identify the best treatment techniques through jar testing method. Analytic parameters were determined by spectrophotometry, turbidimetry and titration methods [9], [10], [11].

Table 1. Well Water parameters, water parameters after sand filter (before osmoses) and water parameters after reverse osmoses treatment.

	Well water	Before osmoses	After osmoses
Turbidity (NTU)	2.56	1.34	0.15
pH	7.52	7.53	5.81
Organic matter (KMnO₄) (mg/l)	5.52	4.89	1.89
NH₄⁺ (mg/l)	0.134	0.1	0.005
NO₂²⁻ (mg/l)	0.091	0.014	0.011
Ca²⁺ (mg/l)	166	164	3.40
Mg²⁺ (mg/l)	7.7	7.33	0.807
Fe³⁺ (mg/l)	0.0086	0.097	0.072
Cl⁻ (mg/l)	34	38	8
Alkalinity (mg/l)	7.0	7.2	1.1
Total Hardness (⁰German)	26.05	25.30	0.25
Temporary Hardness (mg/l)	19.6	20.16	3.08
Permanent Hardness (mg/l)	6.45	8.14	0.73
HCO₃⁻ (mg/l)	427	496.5	44.5

In this paper we have presented experimental results for: 1) Calcium hydroxide precipitation and softening (hydrated lime, Ca(OH)₂) in cold and hot conditions. Precipitation softening accomplished at ambient temperatures is referred to as cold lime softening. (Warm water softening (49-60°C) and hot water softening (108-116°C)); 2) Combination of lime and sodium bicarbonate softening (in cold and hot conditions) [5]

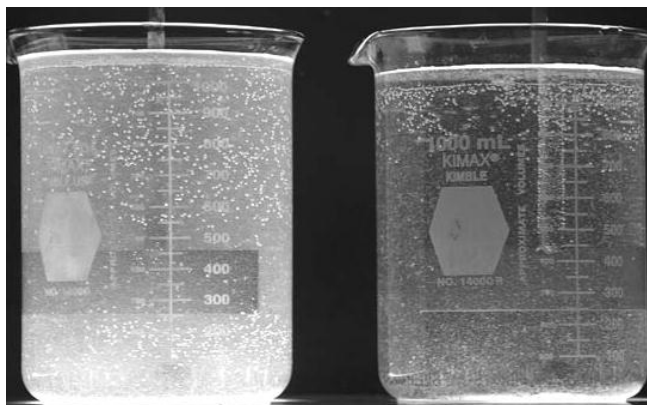


Figure 3. Precipitation process during Ca(OH)_2 softening

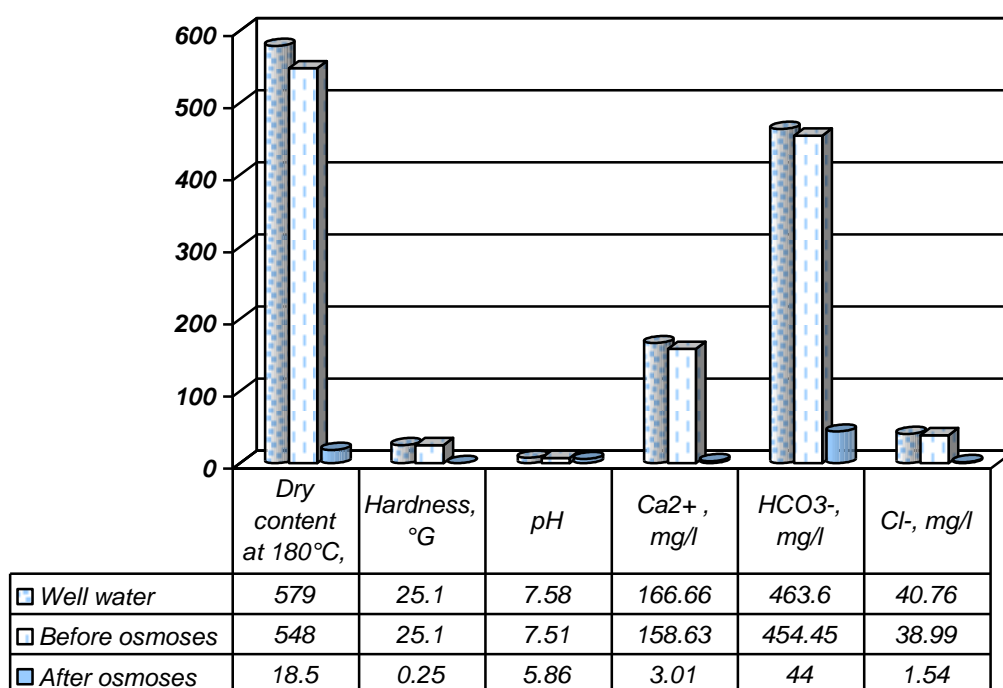


Table 4. The most critical parameters to keep on control

Table 2. Well water jar testing method with Ca(OH)_2 at atmospheric conditions.

H ₂ O, ml	Ca(OH) ₂ , ml	pH	Ca ²⁺ , mg/l	Total Hardness, °G
500	0	7.1	166	22.3
500	0.5	7.56	150	21
500	0.8	7.8	152	20.9
500	1	8.5	132	18.22
500	1.2	8.7	132	18.9
500	1.5	9.17	80	13.46
500	1.7	9.46	40	10.09
500	2	9.68	20.04	8.9
500	2.5	9.89	20.04	7.85
500	3	10.8	133	20.4
500	4	11	134	20.5

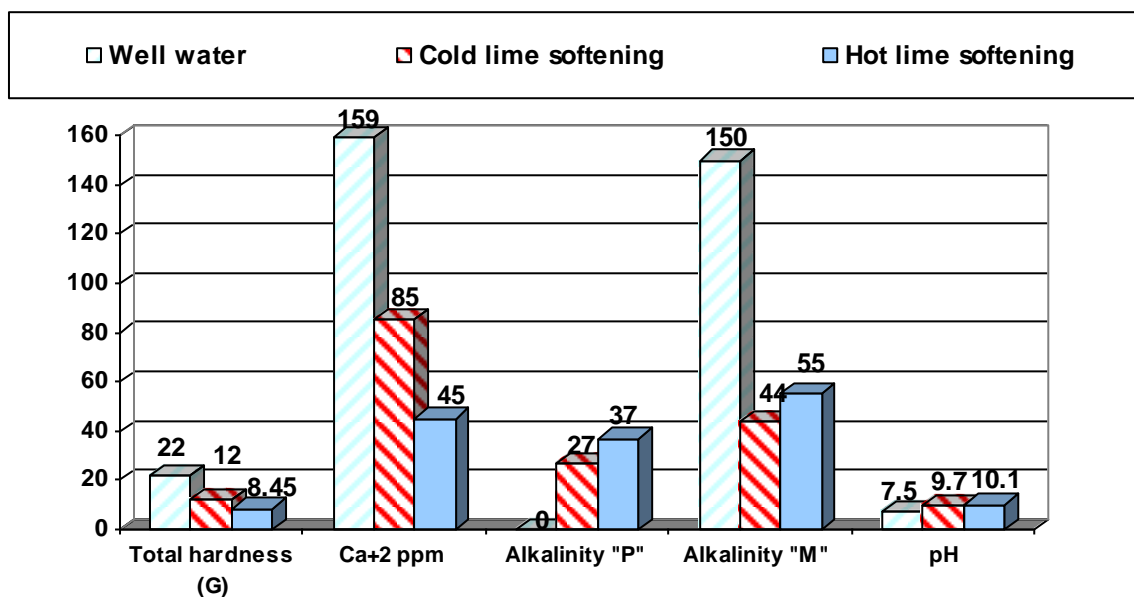
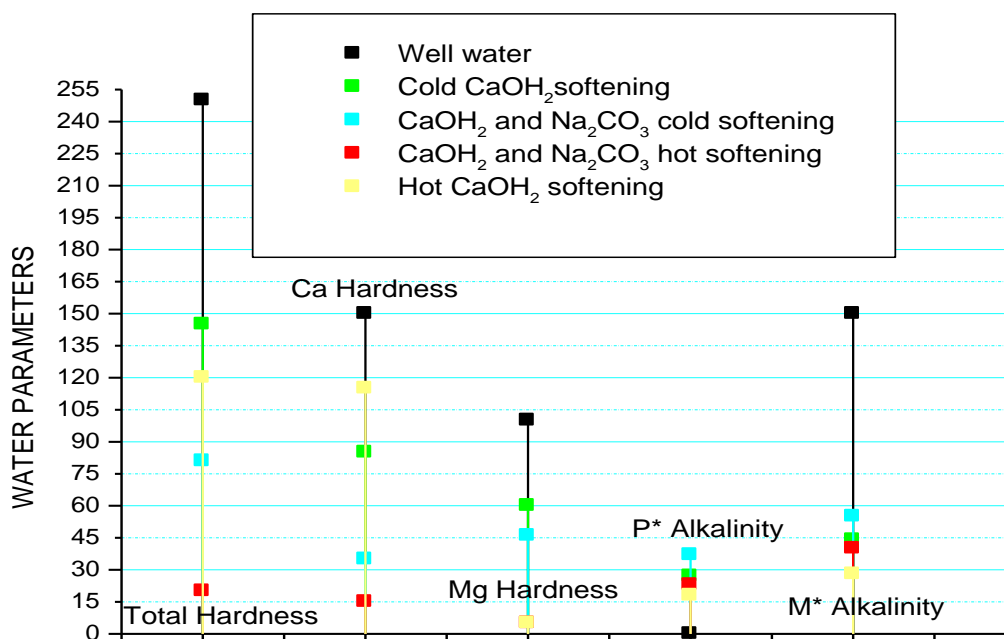


Figure 4. The most critical parameters of well water after CaOH_2 treatment. Comparisons of cold and hot CaOH_2 treatment methods

Note: Alkalinity P = Phenolphthalein Alkalinity; Alkalinity T = Total Alkalinity; Alkalinity M = Methyl orange Alkalinity



Note: Alkalinity and Hardness is expressed in ppm (CaCO_3)

Figure 5. Comparison of lime and lime/sodium carbonate well water treatment in different temperatures.

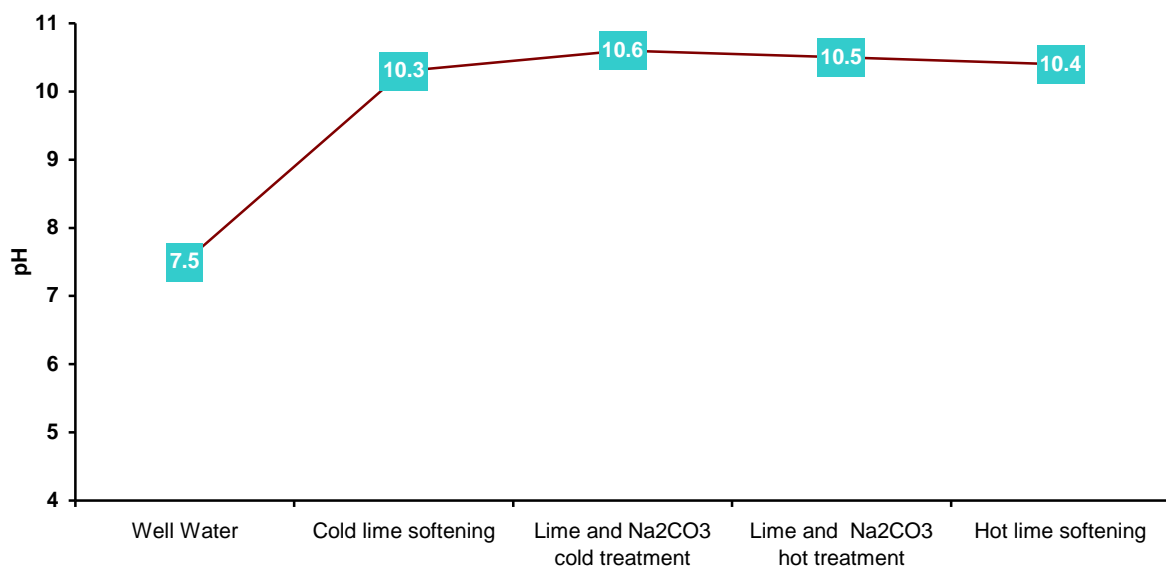


Figure 6. Impact of lime and lime/sodium carbonate on water Ph

As you can see from the graph water softening gives high pH values which are very dangerous for corrosion. This pH can be controlled by CO₂ treatment.

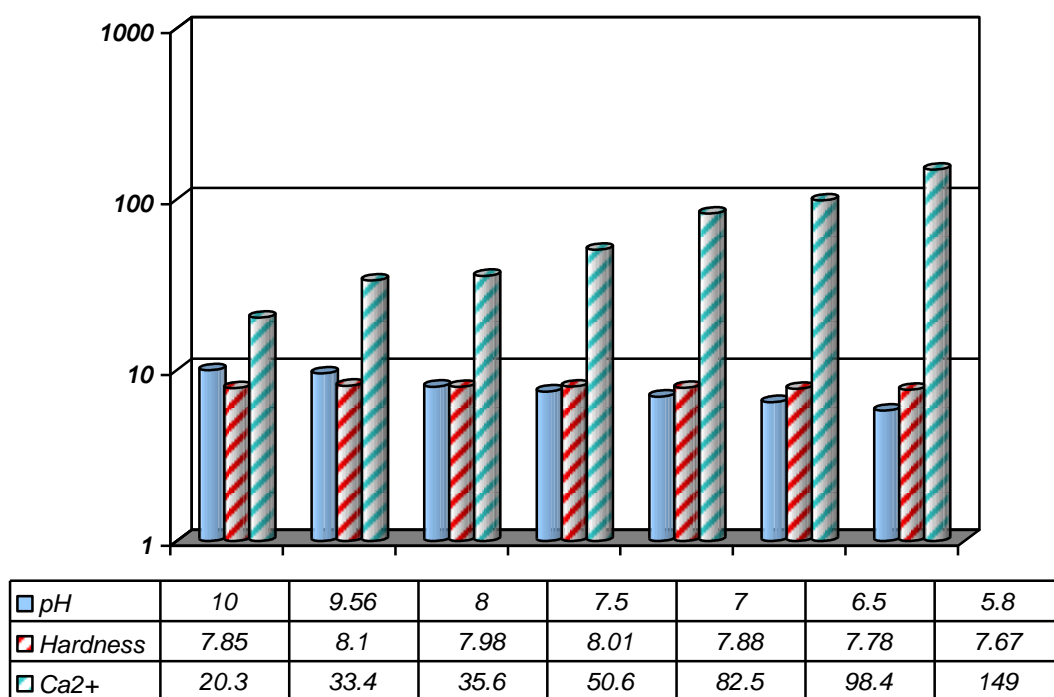


Figure 7. Impact of CO₂ treatment used to normalize water pH on hardness and Ca²⁺.

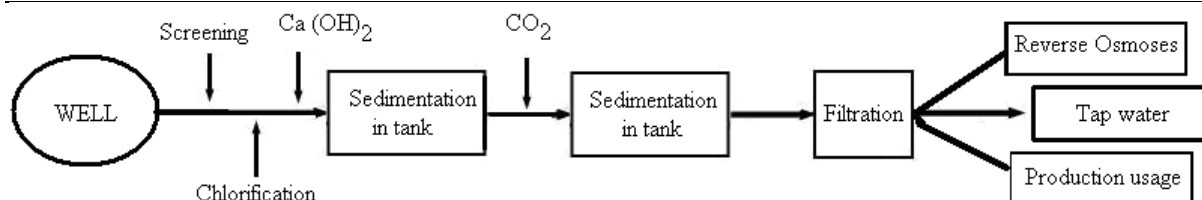


Figure 8. Proposed industrial scale treatment diagram

3. Conclusions

Lime treatment can reduce Calcium hardness from 35-100 ppm, meanwhile Magnesium removal is a function of remain hydroxyl (OH^-) alkalinity.

Calcium hardness, non-carbonate or permanent hardness is not possible to remove only by lime treatment.

During warm lime softening ($50 - 60^\circ\text{C}$), calcium solubility is decreased with temperature increase. Temperature is a critical factor during lime or lime/sodium carbonate softening. Hot lime softening is more effective and do not use carbon dioxide at raw well water.

Lime or lime/sodium carbonate softening is an effective treatment method and can be implemented easily in industrial scale. Lime or lime/sodium carbonate softening dosing is a critical process that must be a function of well water parameters, lime suspension and temperature. CO_2 treatment is also very important because it can increase hardness of water. Carbonation it is recommended after first tank precipitation removal.

Filtration does not remove dissolved solids, but may be used together with a softening process, which does reduce the concentration of dissolved solids. In most water clarification or softening processes where coagulation and precipitation occur sand filtration improve water turbidity from 2-10 NTU to 0.1-1.0 NTU.

4. References

1. Association of Environmental Engineering Professors, Environmental Engineering, Unit Operations and Unit Processes Laboratory Manual, Ed. J.T. O'Connor, Third Edition, May 1984, (134-138).
2. Weber, W.J., Jr. Physico-chemical Processes for Water Quality Control. Wiley-Interscience, New York, 1972 (88-121).
3. Reynolds, T.D., Unit Operations and Processes in Environmental Engineering, Brooks/Cole Engineering Division; A Division of Wadsworth Inc., U.S.A., 1982, (134-137).
4. Benefield, Larry D., Judkins Joseph F., Weand Barron L. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice-Hall, Inc., U.S.A., 1982, (26, 36 123-131).
5. Pask, David. 1993. "Jar Testing: Getting Started on a Low Budget." On Tap: National Environmental Service Center.
6. Lafleur, Tina. 1997. "Jar Testing."
7. Chemistry for Environmental Engineering. CN Sawyer, PL McCarthy & GF Parkin. McGraw Hill, 1994 (76-79).
8. Handbook of Drinking Water Quality. J De Zuane. Wiley, 1996.
9. Laboratory Manual for the Examination of Water, Wastewater and Soil. HH Rump.
10. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th Edition).
11. Water Quality. G Tchobanoglous and ED Schroeder. Addison-Wesley, 1987.
12. Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies.
12. Hidrogeologija (pjesa I), Haki Dakoli, 2007 (15-20).



XRD ANALYSIS OF MECHANIC FRACTION OF CLAY IN SOIL

X-RAY DIFRAKCIJONA ANALIZA (XRD) MEHANIČKE FRAKCIJE GLINE ZEMLJIŠTA

D. Tošković¹, M. B. Rajković², Z. Tomić², A. Đorđević²

¹ Faculty of Technology, Zvornik, University of East Sarajevo, Srpska Republic,
Bosna & Hercegovina

² Faculty of Agriculture, Zemun, University of Belgrade, Serbia

¹ Tehnološki fakultet, Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu,
Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

² Poljoprivredni fakultet, Zemun, Univerzitet u Beogradu, Srbija

Abstract

Many factors, such as climate, geographic position, geologic substrata, temperature, and microorganisms have influence in distribution of radionuclide in soil. However, the content of organic matter, carbonate and mineral content of mechanical fraction of clay have most influence on distribution of U, Th, Ra and K. Especially is significant the content of weight fraction (accessory minerals), the total content of clay and the organic matter in soil, as well as the content of hydroxide of Fe and Mn. According to the XRD analysis of mechanic fraction of clay in soil, it is determined that it consists of 95% of clay minerals and only 5% belongs to primary minerals. According to the position and the movement of reflexion, illite, smectite, vermiculite, chlorite, kaolinite, calcite in traces and smaller amounts of quartz and feldspar are present. The distribution of U, in soil of P₁ profile, is mostly bonded to the organic matter and to the content of illite and chlorite, while the distribution of Th besides the organic matter, is bonded to the primary minerals. The content of Ra is bonded to the organic matter such as U but is partly bonded as Th to accessory minerals (weight fraction).

Key words: soil, XRD analysis, mechanic fraction of clay in soil

Izvod

Na distribucija radionuklida u zemljištu utiču mnogi faktori, kao što su klima, geografski položaj, geološki supstrat, temperatura, mikroorganizmi. Međutim, na distribucija U, Th Ra i K, najviše utiču sadržaj organske materije, karbonata i mineralni sastav mehaničke frakcije gline. Posebno je bitan sadržaj teške frakcije (akcesorni minerali), ukupan sadržaj gline i organske materije u zemljištu, kao i sadržaj hidroksida Fe i Mn. Na osnovu XRD analize mehanička frakcija gline zemljišta utvrđeno je da je izgrađena od 95% minerala gline dok samo 5% pripada primarnim mineralima. Na osnovu položaja i pomeranja refleksija, zastupljeni su ilit, smektit, vermikulit, hlorit, kaolinit, kalcit u tragovima i manje količine kvarca i feldspata. Distribucija U, u zemljištu Profila P₁, najvećim delom vezana je za organsku materiju i sadržaje ilita i hlorita, dok je distribucija Th pored organske materije, vezana i za primarne minerale. Sadržaj Ra vezan je za organsku materiju kao i U ali je drugim delom vezan kao i Th za akcesorne minerale (tešku frakciju).

Ključne riječi: zemljište, X-ray difrakciona analiza (XRD), mehanička frakcija gline zemljišta

1. UVOD

Pružavanja koncentracije i aktivnosti radionuklida u vazduhu, zemljištu, vodi, fauni i flori, koriste se za utvrđivanje radioekoloških sistema i mehanizma migracije radionuklida. Raspodela članova radioaktivnih nizova urana (izotopa ^{238}U) i torijuma (izotopa ^{232}Th) zajedno sa ^{40}K i poznavanje njihove koncentracije i distribucije u zemljištu daje korisne rezultate u monitoringu radioaktivnosti u životnoj sredini. Četvorovalentni uranijum gradi jedinjenja koja su slabo rastvorna u vodi pa samim tim i slabo pokretna tj. inertna. Međutim, njegovom oksidacijom obrazuje se šestovalentni uranijum koji je vrlo mobilan i lako migrira sa jednog mesta na drugo [1]. Uopšte, radionuklidi imaju i ekološki i biološki [2] značaj jer prelaze iz zemljišta u biljke bilo procesom jonske izmene ili obrazovanjem kompleksnih jedinjenja sa organskim kiselinama [3,4]. Distribucija radionuklida u poljoprivrednom zemljištu zavisi od mnogih faktora kao što su mineralni sastav zemljišta, pH, sadržaj organske materije, klima, itd. [5]. Sadržaj primarnih i sekundarnih minerala u profilu zemljišta, zajedno sa veličinom čestica, imaju posebnu ulogu u aktivnosti radionuklida [6-8].

Cilj rada bio povezivanje sadržaja prirodnih izotopa ^{238}U , i ^{40}K u poljoprivrednom zemljištu Radmilovac i nalaženje korelacije sa glavnim osobinama zemljišta koje imaju uticaj na njihovu distribuciju sa dubinom profila zemljišta.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Voćnjak pod zasadam breskvi, Oglednog poljoprivrednog dobra „Radmilovac”, Poljoprivrednog fakulteta u Beogradu, je mesto uzorkovanja dva profila zemljišta *rigosol* tipa, koje je formirano kao antropogeno zemljište iz prirodnog zemljišta černoze tipa. Voćnjak je tretiran đubrivom, a tri godine posle prestanka đubrenja i obrađivanja zemljišta izvršeno je uzimanje uzoraka. Profili zemljišta (P_1 , P_2) otvoreni su u blizini korena stabala breskve, dok su uzorci uzimani iz Ap-horizonta moćnosti 80 cm na svakih 20 cm: gornji sloj (0-20 cm), slojevi u zoni korenovog sistema (20-40 cm i 40-60 cm) i donji sloj (60-80 cm).

Priprema uzoraka zemljišta za merenje vršena je vazdušnim sušenjem zemljišta a zatim njegovim prosejavanjem kroz sito promera 2 mm. Hemijske i fizičke osobine zemljišta analizirane su standardnim metodama.

X-Rendgenska difrakciona analiza (XRD) izvršena je tako što su uzorci zemljišta prethodno usitnjeni i frakcija finog praha (6,3-2 μm) je dodatno proučena. Snimanje je izvršeno na difraktometru marke Philips PW 1009 sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem $\lambda = 1.54178$, pri radnim uslovima cevi $U = 36 \text{ kV}$, $I = 18 \text{ mA}$, brzinom goniometra $V_g = 1^\circ 2\theta/\text{min}$ uz uslove $R/C = 8/2$. Na snimljenom difraktogramu izmeren je položaj refleksije i izračunata d vrednost izmerene površine odn. integralni intenziteti određenih refleksija uz pomoć programa DRX Win 1.4. [9].

3. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA

Mineralni sastav zemljišta određen je rendgenskom difrakcionom metodom praha (XRD) a kvantitativno učešće pojedinih minerala rendgenskom semi-kvantitativnom analizom (Tabela 1).

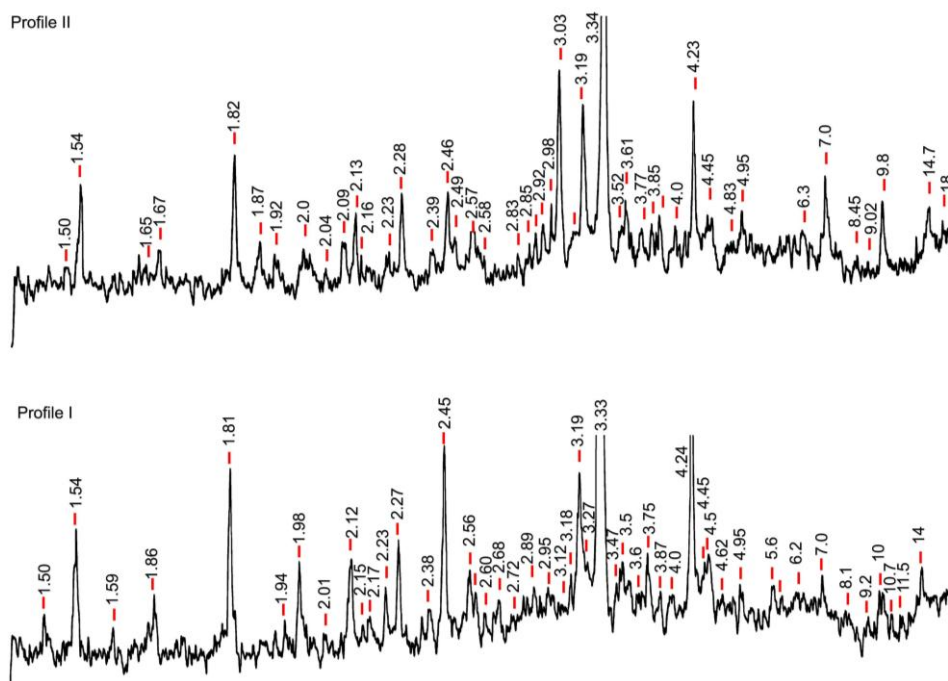
U ukupnom uzorku zemljišta od akcesornih minerala (primarnih minerala) zastupljeni su: kvarc, feldspat (ortoklas) plagioklas (albit), liskun (muskovit), amfibol (hornblenda) i dr. kao i minerali glina (kaolinit, hidroliskuni, smektit).

Na osnovu X-ray difrakcione analize, mehanička frakcija gline zemljišta, izgrađena je od 95% minerala gline dok samo 5% pripada primarnim mineralima.

Tabela 1. Mineralni sastav mehaničke frakcije gline zemljišta sa "Radmilovca"
Table 1. Mineral composition of mechanical fraction of soil "Radmilovac" clay

	Ilit	Sme	Verm	Hlo	Kaol	MSS	Kalcit	Feld	Kvarc
<i>Profil 1 (P₁)</i>									
0-20	52	19	10	2	5	7	-	2	3
20-40	48	24	8	3.5	6	6	-	1.5	3
40-56	45	29	7	2	7	5	-	2.5	2.5
56-70	46	35	5	2	4	2	-	4	2
<i>Profil 2 (P₂)</i>									
0-20	47	17	8	3	5	5	9	3	3
20-40	45	24	7	4	4	4	7	3	2
40-60	41	22	9.5	6	3	4.5	8	5	1
60-80	42	27	6	4	6	3	8	2	2

Na osnovu položaja i pomeranja refleksija, u mehaničkoj frakciji gline zastupljeni su ilit, smektit, vermikulit, hlorit, kaolinit, kalcit u tragovima i manje količine kvarca i feldspata. Ilit karakterišu bazne refleksije na 10Å; 4,98 Å i 3,38 Å koje su ostale na ovim položajima i nakon zasićenja sa EG i žarenja na 500°C (slika 1). Najviše je zastupljen u površinskom horizontu (0-20 cm) a sa dubinom njegovo učešće opada. U najdubljem horizontu sadržaj ilita se neznatno povećava.



Slika 1. X-ray difrakciona (XRD) analiza mehaničke frakcije gline zemljišta:
Profil I i Profil II

Figure 1. X-ray diffraction (XRD) analysis of mechanic fraction of clay in soil
Profile I i Profil II

Smektit je određen na osnovu refleksija 14Å; 5Å; i 375Å; (N difraktogramu) pri čemu se refleksija prvog reda sa 14 Å pomera na 17Å (na EG dijagramu) odnosno na 10Å (na 500°C). Refleksija prvog reda je veoma proširena a posle zasićenja sa EG došlo je do diferenciranja na niz refleksija što ukazuje na MSS (mešano slojeviti silikati), tipa smektit/ilite i smektit/hlorit, jer

zaostali deo pika 14Å refleksije nakon zasićenja sa EG pokazuje zastupljenost hlorita ili vermikulita. Razlikovanje ova dva minerala izvršeno je žarenjem na 500°C. Intenzitet refleksije na 14Å posle žarenja je smanjen jer se značajan deo pomerio na 10Å što je pokazalo učešće vermikulita (i smektita). Preostali deo refleksije na 14Å pokazuje zastupljenost hlorita.

U mehaničkoj frakciji gline kvalitativni sadržaj minerala je skoro isti dok se kvantitativna distribucija minerala, od površinskog horizonta ka dubljim delovima zemljišta, menja. Najveća zastupljenost ilita, vermikulita i MSS u površinskom horizontu je u suprotnosti sa sadržajem smektita čiji se sadržaj povećava od površine ka dubini.

Hlorit se koncentriše u srednjem sloju (20-40 cm) a karbonati su zastupljeni u tragovima (< 1%). Kvarc je skoro ujednačenog sadržaja do 40 cm oko 3% sa tendencijom smanjenja u dubljim delovima profila. Feldspat pokazuje blago povećanje sadržaja ka dubljim delovima profila sa izuzetkom u horizontu od 20 do 40 cm gde pokazuje smanjenje u odnosu na površinski horizont. Za razliku od profila I, u profilu II zastupljeni su i karbonati, kalcit, od 8-12%.

Na distribucija radionuklida u zemljištu utiču mnogi faktori, kao što su klima, geografski položaj, geološki supstrat, temperatura, mikroorganizmi, dok na distribucija U, Th Ra i K, najviše utiče sadržaj organske materije, karbonata, vodeni rastvor odnosno mineralni sastav mehaničke frakcije gline (posebno međulamelarni prostor u koji ulaze voda ili hidroksidi). Posebno je bitan sadržaj teske frakcije (akcesorni minerali), ukupan sadržaj gline i organske materije u zemljištu, kao i sadržaj hidroksida Fe i Mn.

Distribucija U, u zemljištu Profila **P₁**, najvećim delom je vezana za organsku materiju i sadržaje ilita i hlorita, dok je distribucija Th pored organske materije, vezana i za primarne minerale (sadržaje oksida Fe i Mn - pirit, magmetit, hematit, apatit, kvarc, feldspat i sadržaj amfibola). Sadržaj Ra vezan je za organsku materiju kao i U ali je drugim delom vezan kao i Th za akcesorne minerale (tesku frakciju).

Karakteristike zemljišta po profilima se ne razlikuju bitno s obzirom da pripadaju istom tipu zemljišta. Njihova zajednička osobina je praškasto glinasta tekstura. Sadržaj gline varira od 33,15 do 43,02% a sadržaj peska od 2,18 do 16,12%. Profil **P₁** sa najvišom prosečnom koncentracijom aktivnosti sadrži najviši procenat gline i najmanji peska. Profil **P₂** pokazuje mnogo veći sadržaj karbonata, 7-10% u poređenju sa profilom **P₁**. Takva varijacija karbonata je uticala na pH vrednost profila, kod profila **P₂** je alkalna a kod **P₁** je manje alkalna. Oba profila pokazuju isti opadajući trend procenata humusa koji najviše varira sa dubinom od svih drugih karakteristika zemljišta, do 40%. Nešto manji sadržaj gline je u zoni rizosfere (20-60 cm) a povećan je sadržaj peska.

Efekat koji proizvode osnovne osobine zemljišta posmatranih profila na nivoe aktivnosti analizirana je preko linearnog modela regresione analize koncentracije aktivnosti i pH vrednosti, sadržaja humusa, karbonata, gline, peska sa dubinom zemljišta 0-80 cm [10,11]. Sadržaj humusa je u korelaciji samo sa ²³⁸U i opisuje 25% ponašanja urana u zemljištu. Osobine zemljišta koje utiču na ponašanje ²³⁸U ukazuju da uran verovatno formira kompleksne jone kao što su uran organo-oksido kompleksi [5] koji migriraju naniže. Vrednost pH zemljišta nije povezana sa ponašanjem ²³⁸U ali je, u inverznoj relaciji sa ⁴⁰K, srednje korelisana.

4. ZAKLJUČAK

Unutar posmatranih profila zemljišta, ⁴⁰K je prirodni radionuklid sa malom pokretljivošću i konstantnom distribucijom po dubini za razliku od veće pokretljivosti ²³⁸U. Na mobilnost radionuklida različito utiču osobine zemljišta: na akumulaciju oba radionuklida u dubljim slojevima zemljišta utiču sadržaji gline i akcesornih minerala, teske frakcije, dok je sadržaj karbonata glavni prediktor restriktivne pokretljivosti ⁴⁰K. Procentualni sadržaji humusa, gline i peska utiču da se uran antropogenog porekla u zemljištu nalazi u migrativnoj fizičko-hemijskoj formi koja omogućava ili transport urana u dublje slojeve zemljišta ili da delom bude apsorbovan od strane korenovog sistema.

4. LITERATURA

- [1] Ames, L. L., Mcgarrah, J. E., Walker, B. A., *Sorption of Trace Constituents from Aqueous Solutions onto Secondary Minerals, I. Uranium, Clays and Clay Minerals*, 1983, **31**(5), 321-334.
- [2] Kubica, B., Skiba, S., Mietelski, J. W., Gołaś, J., Kubica, M., Stobiński, M., Tuteja-Krysa, M., Tomankiewicz, E., Gaca, P., Krzan, Z., *Polish Journal of Environmental Studies*, 2004, **13**(2), 153-159.
- [3] Laubenstein, M., Magaldi, D., *Catena*, 2008, **76**, 22-26.
- [4] Nielsen, A. H., Murray, A. S., *Geochronometria*, 2008, **31**, 53-63.
- [5] Navas, A., Soto, J., Machin, J., *App.Radiat.Isot.*, 2002, **57**, 579-589.
- [6] Neymark, L. A., Amelin, Y. V., *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**, 2067-2089.
- [7] Megumit, K., Oka, T., Doit, M., Kimura, S., Tsujimoto, T., Ishiyama, T., Katsurayama, K., *Radiation Protection Dosimetry*, 1988, **24**(1-4), 69-72.
- [8] Baeza, A., Del Rio, M., Jimenez, A., Miro, C., Paniagua, J., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, **189**(2) 289-299.
- [9] Martin, V. P., *DRXW in 1.4 a computer program: A Graphical and Analytical Tool for Powder XDR Patterns*, University of Valence, Spain, 1994.
- [10] Vukašinović, I., Todorović, D., Đorđević, A. R., Rajković, M. B., Stojanović, M., Pavlović, V., *Journal of Agricultural Sciences*, 2009, **54**(2), 143-151.
- [11] Vukašinović, I., Đorđević, A. Rajković, M. B., Todorović, D., Pavlović, V. B., *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, **34**(6) (2010), 539-546.



PROCESS OF LIQUID-LIQUID SOLVENT EXTRACTION OF GALLIUM

POSTUPAK LIQUID-LIQUID SOLVENTNE EKSTRAKCIJE GALIJUMA

D. Tošković¹, M. B. Rajković², D. Stanojević¹, G. Tadić¹, M. Tomić¹

¹ Faculty of Technology, Zvornik, University of East Sarajevo,
Srpska Republic, Bosna & Hercegovina

² Faculty of Agriculture, Zemun, University of Belgrade, Serbia

¹ Tehnološki fakultet, Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu,
Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

² Poljoprivredni fakultet, Zemun, Univerzitet u Beogradu, Srbija

Abstract

In this paper there is given the method of liquid-liquid extraction of gallium from decomposed Bayer alkali, which is based on the results of experiments in laboratory conditions and at large laboratory installation. The method implies continuant counter power extraction of gallium with 8-10 % solution of substituted 8-hydroxyquinoline (Kelex 100 or LIX 2) in kerosene, which contains 10 vol. % n-decanol or C₁₂-C₁₄ - aliphatic alcohol.

Key words: liquid-liquid extraction, Bayer alkali, gallium

Izvod

U ovom radu dat je prikaz metode liquid-liquid ekstrakcije galijuma iz dekomponovane Bayer-ove lužine, koja je bazirana na rezultatima eksperimenata u laboratorijskim uslovima i na uvećanom laboratorijskom postrojenju. Metoda predviđa kontinualnu protivstrujnu ekstrakciju galijuma pomoću 8-10%-nog rastvora supstituisanog 8-hidroksihinolina (Kelex 100 ili LIX 2) u kerozinu, koji sadrži 10 vol. % n-dekanola ili C₁₂-C₁₄ - alifatičnog alkohola.

Ključne riječi: liquid-liquid ekstrakcija, Bayer-ova lužina, galijum

1. UVOD

Specifična svojstva galijuma i njegovih jedinjenja tipa A₃B₅ koriste u mnogim oblastima tehnike, a naročito u elektronici, radijacionoj i atomskoj tehnici, raketogradnji i dr. Brzi razvoj tih modernih tehnika izaziva postojanu rastuću potrebu za galijumom, koja se, s obzirom na njegov sadržaj u boksitima i sfaleritima kao glavnim izvorima za proizvodnju galijuma (0,001-0,05%), može zadovoljiti jedino uvođenjem novih, proizvodno-intenzivnih metoda ekstrakcije i koncentrisanja [1]. Uspešnom rešavanju tog problema u mnogome je doprinelo široko uvođenje ekstrakcionih i sorpcionih metoda u hemijsku tehnologiju galijuma [2-6]. Ovi procesi se odlikuju visokom produktivnošću i selektivnošću što je posebno važno jer se galijum ekstrahuje iz velikih zapremina rastvora složenog sastava sa niskim sadržajem galijuma. Takva jedna „sirovina” je dekomponovana Bayer-ova lužina prosečnog sastava: 50-300 mg/dm³ Ga, 160 g/dm³ Na₂O i 90 g/dm³ Al₂O₃.

U ovom radu dat je prikaz metode liquid-liquid ekstrakcije galijuma iz tih rastvora, baziranih na rezultatima eksperimenata u laboratorijskim uslovima i na uvećanom

laboratorijskom postrojenju. Metoda predviđa kontinualnu (neprekidnu) protivstrujnu ekstrakciju Ga pomoću 8-10%-nog rastvora supstituisanog 8-hidroksihinolina (*oksina*) (Kelex 100 ili LIX 2) u kerozinu, koji sadrži 10% n-dekanola ili C₁₂-C₁₄ - alifatičnog alkohola.

2. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA

Dekomponovana lužina (matični rastvor) se u bateriji mikser-setler meša sa organskom fazom (rastvor 8% Kelex 100 ili LiX 26 u smeši 90% kerozin i 10% n-elekanola ili C₁₂-C₁₄ alifatičnog alkohola). Alkohol se dodaje kerozinu da bi se sprečio treći sloj kod razdvajanja organske i vodene faze nakon reekstrakcije.

Temperatura rastvora u toku ekstrakcije i reekstrakcije iznosi 50°C.

Ekstrakcija (I)

Matični rastvor i organska faza kontinuirano i protivstrujno prolaze kroz bateriju od 3 mikser-setlera. Svež matični rastvor dolazi iz R₁ u mikser EM1 i ide preko ES1, EMS2, EM3 u ES3, gde se nakon razdvajanja od organske faze vraća u proces proizvodnje glinice.

Sveža organska faza iz rezervoara R₂ ide preko ES3, EMS2, EM1 u ES1 odakle, nakon razdvajanja od vodene faze, ide na reekstrakciju u RM1. Vreme zadržavanja rastvora u bateriji mikser-setlera EMS1-EMS2 iznosi 45 minuta.

Odnos V_{O2} : V_O = 1 : 2.

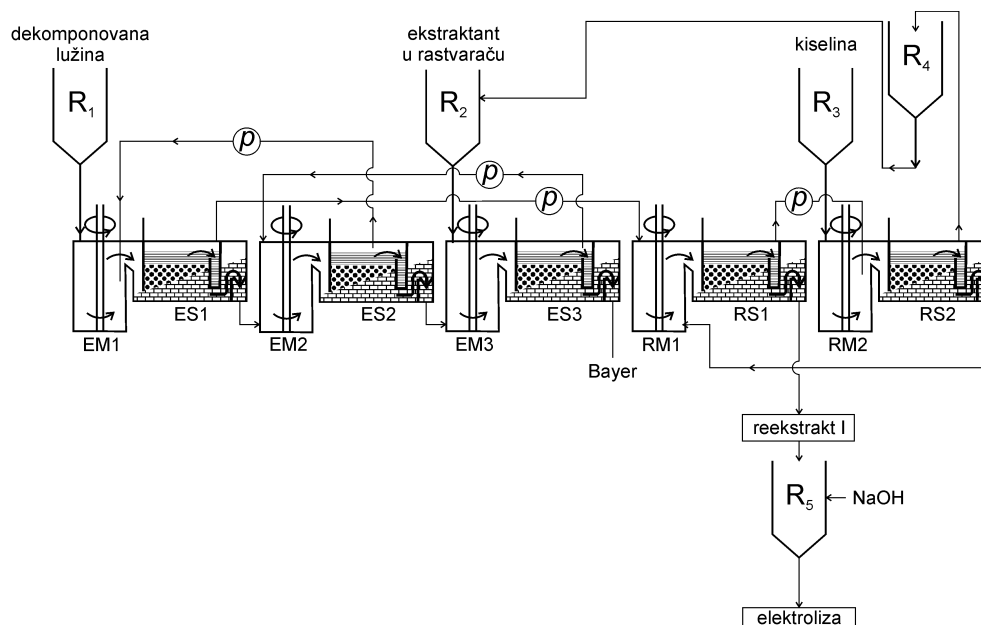
Reekstrakcija (I)

U mikseru RM1 organska faza nakon ekstrakcije se meša sa rastvorom sumporne kiseline (koncentracije 4-6 mol/dm³) koja u RM1 dolazi iz RS2. Nakon razdvajanja faza u RS1 vodena faza ide na dalju obradu, a organska faza se prebacuje u RM2 gde se meša sa svežom kiselinom iz rezervoara R3. Nakon razdvajanja faza u RS2 organska faza ide u rezervoar R4 na pranje i regeneraciju, odakle se uz dodatak svežeg organskog rastvora vraća u rezervoar R2.

Vreme zadržavanja rastvora u RMS1 i RMS2 iznosi 30-45 min.

Odnos V_{O2} : V_O = 1:5 ili 1:10.

Postupak ekstrakcije i reekstrakcije prikazan je na slici 1.

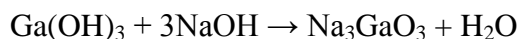
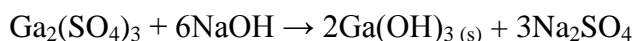


Slika 1. Tehnološki postupak liquid-liquid solventne ekstrakcije galijuma
Figure 1. Technologic procedure of liquid-liquid solvent extraction of gallium

Nakon završene reekstrakcije, vodeni kiseli rastvor-Ga₂(SO₄)₂ (reekstrant I) koji sadrži 2-3 g/dm³ galijuma i oko 7 g/dm³ aluminijuma, prevodi se u zavisnosti od izabranog postupka elektrolize u *orto* ili *meta* oblik natrijum-galata.

Priprema rastvora za elektrolizu-dobijanje galata

Reekstrakt (I) se u rezervoaru (R5) meša sa čvrstim NaOH (ili elektrolit) dok se ne istaloži galijum-hidroksid (pH 3,40-3,70). Talog se, nakon odvajanja, rastvara u lužini i prevodi se u natrijum-*orto*-galat, Na₃GaO₃ ili natrijum-*meta*-galat, NaGaO₂, prema sledećim jednačinama:



odakle se postupkom elektrolize dobija čist metalni galijum.

3. ZAKLJUČAK

Prikazana je metoda liquid-liquid ekstrakcije galijuma iz dekomponovane Bayer-ove lužine, bazirana na rezultatima eksperimenata u laboratorijskim uslovima i na uvećanom laboratorijskom postrojenju.

Metoda predviđa kontinualnu protivstrujnu ekstrakciju galijuma pomoću 8-10%-nog rastvora supstituisanog 8-hidroksihinolina (Kelex 100 ili LIX 2) u kerozinu, koji sadrži 10% n-dekanola ili C₁₂-C₁₄ - alifatičnog alkohola.

Nakon završene reekstrakcije, vodeni kiseli rastvor (reekstrant I) koji sadrži 2-3 g/dm³ galijuma i oko 7 g/dm³ aluminijuma prevodi se u pogodni natrijum-galat u zavisnosti od izabranog postupka elektrolize.

4. LITERATURA

- [1] Tošković, D. V., Rajković, M. B., Stanojević, D. D., Tomić, M. V., *Valorizacija galijuma iz dekomponovane Bayer-ove lužine* (monografija), Tehnološki fakultet, Zvornik, 2009.
- [2] Tošković, D. V., Stanojević, D. D., Rajković, M. B., Marinković, A., Vasiljević, Lj. C., M.V.Tomić, *Valorizacija galijuma iz dekomponovane Bayer-ove lužine primenom helatnih smola*, *Glasnik hemičara i tehnologa Republike Srpske*, 2008, **47**, 61-69.
- [3] Tošković, D. V., Stanojević, D.D., Rajković, M.B., Marinković, A., Vasiljević, Lj. C., Lačnjevac, Č. M., *Valorizacija galijuma iz kiselog cinkovog luga*, *Zaštita materijala*, 2007, **48**(3), 59-63.
- [4] Tošković, D., Lačnjevac, Č., Rajković, M. B., Stanojević, D., Gligorić, M., Marinković, A., Ralević, N., *Extraction of Gallium from Decomposed Bayer's Alkaline Solutions Using Modified Chelate Resins*, 20th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Bicongress '08, Ohrid, 17-20 September, 2008. CHE-30-E, CD-ROM of full texts.
- [5] Tošković, D., Rajković, M. B., Stanojević, D., Vasiljević, Lj., *Gallium Extraction From Decomposed Bayer's Alkaline Solutions*, *Physical Chemistry 2006*, September 26-29, 2006, Belgrade, Proceedings, Volume II, 745-747.
- [6] Marinković, A., Tošković, D., Rajković, M.B., Stanojević, D., *Extraction of Gallium Using Different Polymeric Fibre*, *Physical Chemistry 2008*, September 24-26, 2008, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume I, 45-47.



NATIONAL CULTURE AND MANAGEMENT OF COMPANIES IN INTERNATIONAL MARKET

NACIONALNA KULTURA I MENADŽMENT PREDUZEĆA NA MEĐUNARODNOM TRŽIŠTU

¹Božidarka Arsenović, ²Boško Ivanović, ³Branislav Blagojević

¹Nezavisni univerzitet Banja Luka; Ekološki fakultet

^{1,2}„Orao“ a.d., Bijeljina, Republika Srpska, ³Agencija za vode, Bijeljina, Republika Srpska

Abstract

The internationalization of business and the fact that many organizations expands in many different countries, it is essential that managers understand the impact of national culture on business. The national culture determines the rules that determine how companies operate in a social context. Since the world today exist in different cultures, it is very important from the standpoint of international management understand their impact on the thinking, belief, behavior, perception, attitudes of managers, their stereotypes, ideology, approach to formulating strategy, to making decisions, attitude towards risk, the relationship the cooperation area. competition, the orientation on the stability or the tendency to innovation and change.

Keywords: decision making, culture, intercultural communication, negotiation.

Izvod

Sa internacionalizacijom poslovanja i činjenicom da mnoge organizacije ekspandiraju u više različitih zemalja, neophodno je da menadžeri razumeju uticaj nacionalne kulture na preduzeće. Nacionalna kultura determiniše pravila koja određuju kako da preduzeća posluju u društvenom kontekstu. Pošto u svetu danas egzistiraju različite kulture, veoma je značajno sa stanovišta međunarodnog menadžmenta razumeti njihov uticaj na razmišljanje, verovanje, ponašanje, percepciju, stavove menadžera, na njihove stereotipe, ideologiju, na pristup formulisanoj strategiji, na odlučivanje, stav prema riziku, na odnos prema saradnji vs. konkurenciji, na orijentisanost na stabilnost ili na inovativnost i sklonost ka promenama.

Ključne reči: odlučivanje, kultura, interkulturalna komunikacija, pregovaranje.

1. UVOD

Sa aspekta međunarodnog menadžmenta, veoma važan je stav menadžera prema tome da li i u kojoj meri može da se deluje na eksterno okruženje i da li može da se utiče na budućnost – do prihvatanja proaktivnog pristupa u smislu "Gde postoji želja, postoji i način da se ona realizuje". Bitno je i kako se menadžeri odnose prema vremenu sa stanovišta horizonta planiranja strategije. Veoma je važno sticanje znanja koje se odnosi na kulturu zemlje za koju je vezana strategija internacionalizacije konkretnog preduzeća. Relevantne informacije se pribavljaju putem komunikacije, istraživanja i edukacije. Potrebno je iskustveno znanje do koga se dolazi neposrednim uključivanjem u kulturni milje određene

sredine. Pri tome se fokusira korporativno prilagođavanje internacionalizaciji i prihvatanje proizvoda i usluga preduzeća od strane pripadnika određene druge kulture.

U mnogim zemljama često egzistiraju različite podkulture. Kulturni profili koje menadžeri razvijaju za svaku zemlju ili region sa kojima posluju, predstavljaju dobru polaznu tačku koja im pomaže da shvate kulturni kontekst kao pozadinu za upravljanje specifičnim međunarodnim okolnostima.

Ove razlike su rezultanta delovanja nacionalnih, socio-kulturnih ili kulturnih varijabli. Nacionalne i socio-kulturne varijable čine kontekst razvoja varijabli kulture koje određuju osnovne stavove prema radu, vremenu, materijalizmu, promeni i liderstvu. Ovakvi stavovi dalje utiču na motivaciju i na očekivanja u vezi sa poslom i sa odnosima grupa.

Glavne determinante korporativne kulture, značajne sa aspekta međunarodnog menadžmenta, su: istorija i tradicija kompanije, vizija lidera, kultura vezana za poslovni sektor, kultura centrale kompanije ukoliko se radi o multinacionalnoj korporaciji, kultura vodećeg tima ili profesionalnih grupa, kultura ključnih veza/mreža, eksterni stavovi i očekivanja, način poslovanja, homogenost sistema vrednosti i verovanja.

Kultura preduzeća se može prepoznati na bazi različitih simptoma, kao što su: iskaz misije preduzeća, sistem vrednosti i poslovna etika, organizaciona struktura, značaj povezanosti na bazi umrežavanja, pristup odlučivanju, pristup autoritetu, načini komuniciranja, širenje informacija, delegiranje odgovornosti, naglasak na timskom radu, fokus na kvalitet, stepen specijalizacije, tolerancija prema različitosti, brzina akcije, metodi kontrole, stepen međusobnog poverenja, posvećenost učenju i razvoju, otvorenost prema spolja. Menadžeri međunarodne firme ili multinacionalne korporacije u pravom smislu reči upravljaju u uslovima kulturne diverzifikovanosti i različitih kriterijuma. Evropa, sa različitim kulturama i jezicima predstavlja značajan izazov za korporativnu kulturu [1].

Posebno je važno adekvatno inkorporiranje različitih kultura u slučaju zajedničkih ulaganja, akvizicija inostranih firmi ili ulaženja u strategijske alijanse.

2. KULTURA I MENADŽERSKO ODLUČIVANJE

Menadžeri koji upravljaju međunarodnim poslovanjem moraju da razumeju uticaj kulture na stil i proces odlučivanja. Kultura utiče na odlučivanje kroz širi kontekst nacionalne kulture koja produkuje kolektivne obrasce odlučivanja, kao i kroz kulturno baziran sistem vrednosti koji deluje na individualnu percepciju donosioca odluke ili na ličnu interpretaciju situacije. Međutim, stepen do koga se menadžersko odlučivanje nalazi pod uticajem kulture varira po zemljama.

Način na koji kultura utiče na donošenje odluka od strane menadžera u međunarodnom biznisu se izučava kroz varijable uključene u svaku fazu racionalnog procesa odlučivanja: definisanje problema, pribavljanje i analiziranje relevantnih informacija, razmatranje alternativnih rešenja, donošenje najbolje odluke i njeno sprovođenje u praksu. Jedna od najznačajnijih kulturnih varijabli vezana je za prihvatanje objektivnog ili subjektivnog pristupa, dok je zapadni pristup baziran na racionalnosti (menadžeri interpretiraju situaciju i razmatraju alternativna rešenja na bazi objektivnih informacija). Mnogi su, kao Latino Amerikanci, [1] više subjektivni, zasnivajući u velikoj meri odlučivanje na emocijama.

Značajna varijabla kulture koja utiče na proces donošenja odluka je sklonost prema riziku. Rezultati empirijskih istraživanja pokazuju da menadžeri iz Belgije, Njemačke i Austrije imaju znatno nižu sklonost prema riziku nego menadžeri iz Japana, Francuske, Skandinavije i Holandije, dok američki menadžeri imaju tolerantniji stav prema riziku (tabela 1.).

Tabela 1. Međunarodna komparacija sklonosti ka riziku

SAD	89%
Japan	67%
Holandija	61%
Francuska	61%
Skandinavija	61%
Latinska Amerika	60%
Velika Britanija	50%
Indija	50%
Italija	44%
Španija i Portugalija	44%
Belgija	39%
Njemačka	39%
Austrija	39%

Sledeća varijabla koja značajno utiče na razmatranje alternativa je stav menadžera prema poznatim rešenjima, odnosno prema prihvatanju novih solucija. Evropski menadžeri visoko vrednuju odluke bazirane na prošlom iskustvu i teže da naglase kvalitet, dok su američki menadžeri u većoj meri okrenuti budućnosti i traže nove ideje.

Značajan je uticaj nacionalne kulture na to da li je za preduzeće dominantno autokratsko ili participativno liderstvo, odnosno ko ima autoritet da donosi određene vrste odluka. Istraživanja su pokazala da je u mnogim zemljama sa hijerarhijskom kulturom, kao što su, između ostalih, Indija, Turska, Njemačka, prisutan autokratski stil menadžmenta. U drugim zemljama, prvenstveno u Švedskoj, autoritet donošenja odluka je visoko decentralizovan. U kulturama kao što je japanska, u kojima je važna kolektivna harmonija, karakteristično je participativno ili grupno odlučivanje i konsenzus.

3. INTERKULTURALNA KOMUNIKACIJA

Danas se firme sve više susreću sa novim kontaktima, ljudima i firmama iz drugih zemalja. U cilju ostvarivanja pozitivnih odnosa, uspješne komunikacije i saradnje (sklapanje poslovnih ugovora i realizacija uspješne prodaje), neophodno je poznavati specifičnosti pregovaranja i principa komuniciranja sa pripadnicima drugih kultura. Poznavanje karakteristika poslovne kulture i načina pregovaranja je suštinski preduslov ostvarivanja uspješne saradnje. Samo na taj način, moguće je uvek i svuda ostvarivati uspešnu poslovnu saradnju, bez pojave bilo kakvih nesporazuma i loših emocija, koji mogu uticati na negativan ishod pregovora.

Dobra interkulturalna komunikacija obezbeđuje širenje i razvoj poslovanja i generisanje viših nivoa profita.

Iz tog razloga, u ovom radu se želi istaći značaj pravilnog interkulturalnog pregovaranja i komuniciranja i ukazati na osnovne smernice, principe i karakteristike poslovnog komuniciranja i pregovaranja u interkulturalnom menadžmentu sa pripadnicima pojedinih zemalja.

Način pregovaranja u pojedinim zemljama umnogome je određen karakteristikama menadžmenta i nacionalnih kultura. Temperament, stavovi i način razmišljanja, moralni i duhovni principi i druge vrednosti, oblikuju ponašanje, a sa njim i način komuniciranja i vođenja pregovora kod pripadnika različitih zemalja. Zbog toga je neophodno poznavati iste i prethodno se dobro pripremiti pre donošenja odluke o pojedincu koji će predstavljati kompaniju u inostranstvu.

1) Karakteristike kulture i poslovnih partnera iz SAD-a:

- Moć u američkim korporacijama se meri veličinom kompanije koja je pod direktnom kontrolom menadžera i važniji je lanac komande od međuljudskih odnosa.
- Poslovni ljudi u SAD mogu da budu vrlo vremenski precizni, to se očekuje isto i od suprotne strane. Ipak, stizanje nekoliko minuta kasnije, u zavisnosti od okolnosti, na poslovni sastanak obično ne izaziva ljutnju.
- Sastanci u američkim kompanijama služe prvenstveno za komunikaciju i prikupljanje informacija, ne za donošenje odluka.
- U poslovanju, većina američkih poslovnih ljudi nosi sa sobom vizit karte, oni ih ne razmenjuju automatski na sastanku nego samo ako postoji razlog da ostanu u kontaktu kasnije.
- Samodovoljnost i nezavisnost
- Amerikanci jako polažu na ličnu sposobnost i profesionalizam - zaposleni amerikanac sebi ne može da dozvoliti da dođe sa nekim problemom kod svog šefa bez predloga nekog rešenja ili nekih analitičkih podataka.
- Takmičarski duh i orijentisanost na uspeh.
- Teritorijalna ograničenost - organizaciona moć bazirana na "teritoriji" koju kontroliše pojedinac.
- Verovanje u jednakost mogućnosti.
- Održavanje stroge odgovornosti (američki biznis se zasniva tako da se bazira, uglavnom, na konceptu lične odgovornosti za rezultate.)
- Neformalni socijalni i profesionalni odnosi (direktna, otvorena komunikacija usled čega ih mnogi evropljani smatraju bezosećajnim i nepristojnim. Oni ne ističu posebno rang i status. Titule se ne koriste prilikom obraćanja izvršiocima. Pregovarači vole da se oslovljavaju po prvom imenu ubrzo nakon sastanka.
- Optimizam.
- Materijalizam
- Velikodušnost
- Preduzetnički duh i preuzimanje rizika (amerikanci se trude da "se stvari dogode" - orijentisani su na akciju a ne čekaju na njih da se dogode).
- Postoji velika, napredna srednja klasa i, za razliku od drugih kultura, američka pruža velike mogućnosti za žene.
- Menadžeri višeg nivoa teže da budu više individualni.
- Usmereni su na brzi napredak i dostignuća u karijeri.
- Pobednički stav.
- Transparentnost i direktanost, prijateljski površni, otvoreni za spontanost.
- Kompromis se ceni

2) Karakteristike kulture i poslovnih partnera iz Kine:

- Veze i poznanstva su od suštinske važnosti za poslovanje.
- Znaj kada da se boriš, a kada ne.
- Pridobij svesrdnu podršku svojih jedinica.
- Budi dobro pripremljen da iskoristiš povoljne prilike.
- Osnovna karakteristika Kineza je njihovo nepoverenje, zatvorenost i lukavstvo.
- Oslobodi se zavisnosti od nadređenih.
- Kada dođe pravi trenutak, deluj brzo i lukavo.
- Ako je neko jak i sposoban, on treba da se predstavi kao slab i nesposoban.
- Kada si spreman za napad, moraš da ostaviš utisak da nećeš napasti.
- Kada si blizu pretvaraj se da si daleko, a kada si daleko, stvori iluziju da si blizu.

- Kinesku kulturu i menadžment karakteriše tradicionalno hijerarhijsko uređenje u kome najvažniju ulogu ima glava kompanije.
 - Neprijatelja treba mamiti malim mamcima. Ako neprijatelj dođe dobro pripremljen, jak, dobro obučen i bezbedan u svim oblastima, izbegavaj direktnu konfrontaciju.
 - Stvori mogućnost za pobjedu, izvođenjem iz ravnoteže neprijatelja i uzrokovanjem da napravi glup potez.
 - Kada je vaš neprijatelj neaktivan, ne dajte mu da se odmori. Uništite neprijateljske saveze, ostavljajući ih potpuno same.
 - U glavi vođe pobjeda je određena pre samog početka bitke.
 - Mogućnost za pobjedu daje neprijatelj.
 - Koristite lokalne vodiče.
 - Napadni, kad je neprijatelj najmanje spreman i kada to najmanje očekuje.
 - Ne otkrivaj svoje planove.
 - Razlike u mišljenjima se rešavaju, pre formalnog sastanka.
 - Pregovarači treba da uđu u salu za sastanak na osnovu ranga.
 - Koristi se strog protokol za svaki aspekt sastanka, uključujući pozdravljanja, predstavljanja, redosled sedenja i stavki programa sastanka.
 - Kinezi praktikuju meke taktike prodaje i tvrdu kupovinu: beskrajna pitanja, pitanja koja se ponavljaju, zahtevi za detaljnim odgovorima i detaljna provera konzistentnosti odgovora.
 - Kinezi otkrivaju jako malo informacija, kako bi pridobili prednost i pregovaraju samo u velikim timovima, nikada u malim grupama.
 - Ne postoji sigurnost telefonskih poruka, faksa i drugih oblika komunikacije.
 - Vaše ponašanje će pažljivo posmatrati u raznim situacijama kako bi utvrdili koliko ste cenjeni od strane svojih kolega, nadređenih i podređenih.
 - Kinezi mogu da pregovaraju sa nekoliko konkurentskih kompanija istovremeno, koristeći ponude ovih konkurenata jedne protiv drugih.
 - Traženjem od vas da napravite prezentacije posla i postavljanjem velikog broja pitanja nakon toga, mogu da sakupe vredne informacije o vašoj poziciji, brigama i prihodima.
 - Kinezi su jako dobro svesni činjenice da su stranci potrošili dosta vremena i novca, kako bi došli do Kine i da oni ne žele da se vrate kući bez obavljenog posla, kako bi povećali pritisak, oni mogu da se naprave relativno nezainteresovani ili da postavljaju neke zahteve za poštovanjem.
 - Odlaganje pregovora do zadnjeg momenta, ako znaju datum vašeg odlaska, mogu namerno da zadržavaju pregovore sve do dana pre vašeg planiranog odlaska.
 - Snižavanje cena i skrivanje pravog nivoa profita.
 - Korišćenje prevodilaca, čak i kada potpuno tačno govore strani jezik.
- 3) Karakteristike kulture i poslovnih partnera iz Njemačke:
- Visoki naglasak na privatnosti i razdvajanje privatnog i profesionalnog života.
 - Formalni - Delegiranje zaduženja je jasno, precizno i opšte pisano. Odnosi između šefova i podređenih teže da budu formalni, veoma distancirani i nezgrapni. Suprotna mišljenja su retko dobrodošla.
 - Njemci ne vole rizik i nejasnoće i zbog toga, više vole konzervativne, stabilne, proizvodno orijentisane operacije. Nemački menadžeri gotovo uvek se opredeljuju za najkonzervativniju opciju.
 - Nemci su veliki komformisti i ne vole ekscentrično ponašanje. Ocenjivanje i prijavljivanje neprimerenog ponašanja drugih, smatraju svojom društvenom obavezom.
 - U Njemačkoj je prisutan izuzetno autoritarni i konzervativni menadžment i naglasak na poslušnost zaposlenih.

- Emotivno rezervisani i hladni
- Organizovani, uredni, sistematični.
- Njemačke kompanije teže masivnoj pisanoj komunikaciji, sastanci im služe primarno kao mesta za razjašnjavanje i postavljanje pisanih smernica.
- Tajnost informacija između odeljenja jedne kompanije i ograničena saradnja.
- Direktna i otvorena komunikacija.
- Otpor promenama i tajnovitost u poslovanju, akcenat na tačnosti.
- U ovakvom konzervativnom, veoma tradicionalnom društvu ima malo mogućnosti za žene.
- Dođite rano na sastanke. Obucite se formalno.
- Sve vreme naglašavajte visok kvalitet proizvoda svoje kompanije.
- Ne tražite da koristite kancelarijsku opremu (faks i kopir aparat).
- Tokom pregovora očekujte od njemačkog tima da vas obaspe teškim tehničkim pitanjima.
- Odmah recite ako nešto niste razumeli na sastanku jer će u suprotnom pretpostaviti da je sve u redu.
- Nemojte da zloupotrebljavate dobrodošlicu – spremite se za odlazak kada vaš domaćin pogleda na sat.

4) Karakteristike kulture i poslovnih partnera iz arapske regije:

- U arapskoj kulturi je od kritične važnosti čuvanje dostojanstva i reputacije.
- Biznis i trgovina su u vrhu po važnosti.
- U poslovanju jako veliku i značajnu ulogu imaju veze – posao se obavlja sa pojedincem ne sa kompanijom po ugovoru. Može da se dogodi da arapska kompanija odbije posao sa inostranom jer joj se ne dopadne predstavnik te kompanije.
- Radni odnosi su zasnovani na osećaju porodice, sigurnosti i prijateljstva. Arapski menadžer deluje kao paternalistički otac.
- U poslovanju se više ceni i primenjuje usmena komunikacija licem u lice u odnosu na pisanu komunikaciju.
- Odluke se donose u prisustvu svih strana a ne telefonom ili pismom.
- Vrlo često se na prvom sastanku razgovara o neobaveznim stvarima. Za vreme ovog sastanka, arapski partner pokušava da proceni da li će uopšte uspostaviti saradnju ili ne, nakon čega sledi ugovaranje sledećeg sastanka, na kome će se zaista govoriti o poslu i donositi odluke.
- Najvažniji element u vođenju poslovanja u arapskim zemljama jeste uspostavljanje ličnih veza i poverenja. U pregovaranju najbolje rezultate daje smiren, ali odlučan, iskren i lični pristup.
- Godine se jako cene i vezuju se za mudrost, zato predstavnik kompanije treba da bude starija osoba, jer u suprotnom, arapi mogu da pomisle da njihov biznis nije dovoljno vredan pažnje starijih za koje se smatra da vode organizaciju.

5) Karakteristike kulture i poslovnih partnera iz Japana:

- Japanci vole da sarađuju najviše sa tihim, toplim, prijateljskim ljudima, koji su spremni na kompromis i koji su spremni da saslušaju. Neprijatno im je sa glasnim, agresivnim, nepredvidivim, bezosećajnim pojedincima, koji nisu spremni na kompromis.
- Japanci su skloni da veruju instinktima svojih kolega, pre nego da koriste racionalnost i logiku.
- Oni imaju daleko više reaktivan, nego proaktivan stav. Prilagođavanje je od vrhunskog značaja za uspeh.
- Profit ne bi trebalo da bude jedini motiv ostvarenja prodaje. Japanci polažu mnogo na stvari, kao što su stabilno zaposlenje i lojalnost mreži.

- Direktno isticanje moći ili individualizma se smatrajune pristojnim, jer zbog njih neko može da ispadne manje vredan.
- Nikada ne treba slati mlađe predstavnike starijim predstavnicima japanske kompanije, kako bi predstavili svoju kompaniju.
- Tokom prodaje treba ići na ubeđivanje, ne na pritisak.
- Pomenite i dobre i loše strane svog proizvoda i proizvoda vaših konkurenata.
- Japanska kultura je kultura visokog konteksta, koja naglašava ličnu lojalnost, koliko je god to moguće, u odnosu na naučni i tehnološki bezlični menadžment.
- Poverenje je od suštinske važnosti u japanskim odnosima, ono je zasnovano na predvidljivosti ponašanja a ne na emotivnom vezivanju ili intimnom prijateljstvu.
- Odgovornost i zasluge pripadaju grupi a ne pojedincu.
- Važnost zabavljanja kao načina povezivanja drugih u grupu i učvršćivanja ličnih odnosa.
- Svaka faza pregovaračkog procesa traje duže, nego obično. Nećete znati tačno gde ste, sve dok se ne potpiše ugovor. Dolazite na sastanke na vreme.
- Razmena vizit karti je osnovna u formalnim upoznavanjima. Kartu treba da pružite drugoj osobi sa obe ruke okrenutu desnom stranom ka njoj. Primite kartu takođe sa obe ruke i pre nego što je stavite u džep pogledajte je.
- Davanje poklona je jako važno ali pri tom vodite računa da ne poklanjate skupocene poklone.

4. ZAKLJUČAK

Savremeni razvoj menadžmenta u svetu karakteriše širenje oblasti primene, uvođenje novih metoda i tehnika i povećano korišćenje informacionih tehnologija, jačanje uloge menadžera, project managera i timskog rada i razvoj savremenih pristupa i specijalizovanih upravljačkih disciplina. U međunarodnom menadžmentu mora se voditi računa o riziku vezanom za kulturu na makro nivou, koji je isto toliko realan kao i politički rizik. Stoga je prilikom kreiranja određene strategije međunarodnog poslovanja bitna kompetentnost i fleksibilnost u domenu kulture.

Veštine pregovaranja se moraju negovati i neprekidno usavršavati ali nije dovoljno ako se to radi samo u kontekstu domaćeg okruženja. Pregovaranje sa pripadnicima različitih kultura je mnogo suptilniji proces koji može da sadrži veliki broj zamki i specifičnih situacija koje se mogu izbeći i dobro usmeriti samo potpunim poznavanjem karakteristika određenih kultura i procesa pregovaranja. Samo tako se mogu očekivati uspešna sklapanja i realizacija poslova, njihovo širenje na nova područja i generisanje većih profita.

Efektivna internacionalna operacija može zahtevati toleranciju i prihvatanje nekoliko različitih i koegzistirajućih pristupa. Način na koji se obavlja posao u centrali kompanije ne mora nužno da bude bolji od onog koji je uobičajen na inostranom lokalnom nivou. Međutim, sa druge strane, trebalo bi biti svestan stereotipa koji mogu dovesti do stavova punih predrasuda koji smetaju u realnoj proceni menadžera kao pojedinaca koji inače pripadaju drugim kulturama.

4. LITERATURA

- [1] V.Milićević: "Međunarodni menadžment-novije tendencije", Fakultet organizacionih nauka, Beograd, 2002.
- [2] Hendon, W. D., Hendon A. R., i Herbig P., Cross-Cultural Business Negotiations, Praeger Publishers, 1999.
- [3] business.baylor.edu
- [4] P. Jovanović: "Menadžment-Teorija i praksa", Grafoslog, Beograd, 2004.
- [5] Sajfert Z.: "Menadžment", Tehnički fakultet "Mihajlo Pupin", Zrenjanin 2002.



THE ECONOMIC EFFECT OF THE USE OF LINSEED ENRICHED DIET IN PIG PRODUCTION

EKONOMSKI EFEKAT KORIŠĆENJA SEMENA LANA U OBROCIMA ZA TOV SVINJA

Tica N.¹, Okanović Dj.², Zekić V.¹, Palić D.², Ilić N.²

¹ Faculty of Agriculture, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 8,
21000 Novi Sad, Serbia

² Institute for Food Technology, University of Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1,
21000 Novi Sad, Serbia

¹ Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu,
Trg Dositeja Obradovica 8, 21000 Novi Sad, Srbija

² Institut za prehrambene tehnologije, Univerzitet u Novom Sadu,
Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija

zekic@polj.uns.ac.rs; djordje.okanovic@fins.uns.ac.rs

Abstract

The aim of this study was to evaluate the economic effects of linseed rich additive, under commercial name Vitalan (Vitalac, France), used in diets for pigs.

Fourteen pigs were divided in a control and experimental group and grown to about 110 kg of live weight. The experimental group was fed a standard diet enriched with 2.5% of Vitalan. Parameters such as feed consumption, weight gain and feed conversion ratio were monitored during the study.

Experimental group fed with linseed enriched diet had better performance of pigs, as well as the meat quality. Analysis showed that the cost per kg of live weight at the experimental group amounted to 1,07 €/kg, which was slightly higher than the cost at the control group (1,04 €/kg). From the economic point of view, this pig meat enrichment technology can be justified, since there are consumer groups ready to pay slightly higher price for a better quality, health beneficial meat.

Key words: pig production, linseed, economic effect

Izvod

Cilj ove studije je bio određivanje uticaja aditiva obogaćenog semenom lana, pod komercijalnim nazivom Vitalan, na ekonomske rezultate u proizvodnji svinja.

Četrnaest svinja je podeljeno u kontrolnu i oglednu grupu i uzgajane su do prosečne težine žive mase od 120 kg. Ogledna grupa je hranjena standardnom smešom obogaćenom sa 2,5% Vitalana. Tokom oglada su praćeni parametri kao potrošnja hrane, prirast mase, konverzija hrane.

Obrok obogaćen ekstrudiranim semenom lana imao povoljan efekt na većinu posmatranih parametara tova svinja. Ekonomska analiza je pokazala da je proizvodna cena svinja eksperimentalne grupe od 1,07 €/kg bila nešto veća od cene svinja kontrolne grupe (1,04 €/kg). Može se zaključiti da je ova proizvodnja ekonomski opravdana, pošto postoji grupa potrošača koja je spremna da plati nešto višu cenu za, sa zdravstvenog aspekta, bolji kvalitet mesa.

Ključne reči: proizvodnja svinja, seme lana, ekonomičnost

Introduction

Animal production is the most intensive branch of agricultural production and it is very significant segment of industry for manufacturers as well as for processors (slaughter house industry) and consumers. An increase of animal production is the base for improvement of nutrition via high quality animal products for ever growing consumer population. Animal products are high quality foods, with particular nutritive and biological attributes, so that they are irreplaceable for regular nutrition and represent basic sources of valuable proteins. Also, there is good opportunity to export, these products, giving them strategic character in food supply chain [1].

As a part of a long-standing efforts to provide the necessary amounts of meat the quantity of produced meat remains an important element of production. In the developed part of the world there is a general agreement in terms of a clearly defined attitude according to which the quality is primary importance and a major competitive advantage, while the quantity itself is only one of the integral elements of quality [2].

Whole work in the field of genetics, breeding, nutrition, reproduction and animal health care, as well as slaughter livestock technology, primary processing of carcass and meat processing is in the end judged and valued by carcass quality grades [3]

An optimal pig production and high quality meat is the objective of all pig producers. During the production process the most important obstacle and cause of poor production and animal welfare is disease. In order to prevent some of those issues, for example the way the piglets are weaned can eliminate the infectious agents, change the growth rate and increase the share of meat in carcass sides at slaughtering [4]. Additionally, through modification of the animal diet we can influence the final meat quality.

It is now generally recognized that dietary fats play an important role in human health and well being. Among dietary fats major role belongs to polyunsaturated fatty acids (PUFA) with n-3 PUFA being most beneficial for human health. There is a great deal of evidence that n-3 PUFAs have anti-inflammatory, antithrombogenic and hypotriglyceridemic properties, they inhibit the formation of atherosclerotic plaques, prevent arrhythmias and have activity against some cancers such as breast, colon and prostate [5, 6]. Because of n-3 PUFA beneficial effects and the fact that Western diet is very rich in n-6 fatty acids [7] the nutritional authorities have recommended the diet rich in n-3 polyunsaturated fatty acids and that n-6/n-3 ratio should be lowered to between 1 and 4 instead of the current 15-20:1 [8]. One way to improve this ratio is by modifying the fatty acids composition in meat, which is important part of human diet and natural supplier of fatty acids. Animal diet determines the fatty acid composition in meat and by changes in the diet, fatty acids ratio in meat and its nutritional value can be modified. This is usually done by feeding animals with the feed which is enriched with fish oil or fish meal as sources of n-3 (omega-3) PUFAs or by feeding with meals containing seeds or oils rich in n-3 fatty acids [9, 10].

In our experiments at the Institute for food technology it has been shown that the treatment with linseed rich diet resulted faster weight gain, better health and better general performance of piglets and pigs. Also, the treatment caused in higher omega-3 acids levels, which lowered ratio between omega-6 and omega-3 acids in meat, thus making it better for a human consumption from the health perspective [11].

Pork production makes more than one third of the total meat production in Serbia. Province of Vojvodina (where our research is based) itself is responsible for almost one half of this production. In an intensive, market oriented production of pigs and pork, besides main goals to optimize the quality and production parameters, it is essential to assure a detailed insight into production costs, which represent base for economy of pork processing processes during subsequent processing phases [12, 13].

The aim of this study was to investigate the influence of supplemented linseed diet rich in n-3 (omega-3) polyunsaturated fatty acids on the production parameters of fattening pigs, as well as to provide a detailed insight into the production costs.

Materials and methods

Animals and diet

The study has been conducted with 14 pigs, three-race hybrids: Pietrain x (Swedish Landrace x Large Yorkshire), at the pig farm „Sabo Janos”, Jermenovci, Serbia. The pigs were divided into two groups and fed with two types of diet, a standard diet and diet enriched with Vitalan

Table 1. Composition of experimental diets

Components	C %	E %
Maize	51,0	50,0
Barley	28,0	26,8
Soybean meal	18,0	17,7
Premix	2,5	2,5
Acidifier	0,5	0,5
Vitalan		2,5
Total	100,0	100,0

* C – Control group E – Experimental group

(Vitalac, France) until reaching approximate live weight of 32.5 kg. One group was fed the control diet and experimental group was fed the standard diet enriched with 2.5% of Vitalan. Vitalan contains 85% extruded linseed and the rest are wheat bran and antioxidants. The diets composition is shown in Table 1.

The pigs were fed until the age of 210 days, when they were slaughtered. Total feed consumption, daily weight gain and feed conversion ratio were monitored. The animals were fed *ad libitum*.

Economic analysis

The analysis was based on the determination of the total production cost per unit or per kilogram of raised pigs and generated live weight. The cost of pig production consisted of two parts: 1) the cost of feed which was determined from the obtained in this study, and 2) based on standards overhead costs established in earlier research

Results and discussion

Results of fattening

During the study animals were readily fed and there were no illnesses or losses. All piglets and pigs were similar in size, vivacious and healthy, with shiney and clean hair. Results of monitoring for the average weight, average weight gain, feed consumption and feed conversion ratio are shown in the Table 2.

Table 2. Average weight and weight gain of pigs, feed consumption and feed conversion ratio

	Average weight, kg 80 th day 210 th day		Average weight gain, kg/day 80 - 210 day	Feed consumption, kg	Feed conversion ratio, kg/kg
C	32,00	109,00	0,592	274,00	3,56
E	34,00	115,00	0,623	272,20	3,36

* C – Control group E – Experimental group

From the results shown in Table 2, it can be seen that pigs from the treatment group fed with diet enriched with extruded linseed consumed 272.2 kg of feed while the piglets from the control group fed with the diet without enrichment consumed 274.0 kg of feed. Even though they consumed less feed, the pigs from the treatment group, with Vitalan enrichment, reached higher weight (115 kg) than the pigs from the control group (109 kg).

The average daily weight gain of pigs fed with Vitalan enrichment was higher (0.623 kg daily) than for the pigs from the control group (0.592 kg).

Pigs from the experimental group that were fed the extruded linseed diet, had better feed utilization compared to the control group. The feed conversion ratio in the treatment group was 3.36 kg of feed per 1 kg of weight gain, while in the control group was 3.56 kg/kg.

Also like in the piglet study, use of enriched diet also affected the meat quality. Sensory evaluation gave unanimous opinion that baked pig meat fed with enriched diet had pleasing colour, it was juicy, soft and of superb taste.

Economic analysis

The results of this experiment showed by all indicators that fattening pig using feed with the addition of extruded linseed (Vitalan) gave better results than the control group. Based on the obtained results cost calculation was performed.

Table 3. Summary of total costs per unit of animal, €

Type of cost	Control group	Experimental group
Animals	11,95	13,42
Feed	83,02	93,08
Labor	10,66	10,66
Depreciation	9,40	9,40
Care	4,36	4,36
Losses (uncounted expences)	3,56	3,56
Energy and water	2,50	2,50
Total	113,50	123,56

The total cost per animal is necessary to put into a relation with an individual average weight achieved by groups. The total cost per kilogram live weight is shown in the table 4.

Table 4. Summary of total costs per kg, €

	Control group	Experimental group
Total cost per animal	113,50	123,56
Average achieved weight	109,00	115,00
Cost per 1 kg of live weight	1,04	1,07

Notwithstanding the increase in costs due to the higher cost of feeding, results for the final product showed that costs for enriched diet meat were slightly higher than for the meat from standard diet. On the other hand, meat obtained from the enriched diet was of much higher quality. Based on the presented results it can be concluded that the introduction of omega-3 fatty acids in pig meat largely depends on market conditions and consumer demands. Only when there is a consumer group willing to pay extra amount for the higher quality meat this beneficial fatty acids meat enrichment technology would have its market justification.

Conclusions

Based on the results of this study, the following conclusions can be made

- Pigs fed diet enriched with extruded linseed (treatment group) compared to the control group gained higher weight (115 kg compared to 109 kg) with lower feed consumption (272.2 kg compared to 274 kg).
- Pigs from the treatment group compared to the control group had a better feed conversion ratio (3.36 compared to 3.56 kg of feed per kg of weight gain) and better daily weight gain (623 g compared 592 g).
- Analysis of cost per kg of live weight showed that the experimental group amounted to € 1.07 /kg, which was slightly more than the cost for the control group (1.04 € / kg). This pig meat enrichment technology could be justified from the economic point of view, as there is fairly high probability that there would be a consumer groups ready to pay slightly higher price for a better quality health beneficial meat .

Acknowledgement

This research was part of the project " The research of modern biotechnological methods in feed production in order to increase competitiveness, food quality and safety" funded by the Ministry of Science and Technological Development Republic of Serbia, No 46012.

References:

1. Okanović Đ. (2007): Economic significance of production and processing of pork. *I International Congress: „Food technology, quality and safety“, XI Symposium NODA: „Technology, quality and safety in pork production and meat processing“*, Proceedings, 1-7, Novi Sad.
2. Okanović Đ., Zekić V., Petrović Ljiljana, Tomović V., Đžinić Natalija. (2006): Ekonomičnost proizvodnje svinjskog mesa u polutkama, *Tehnologija mesa*, (XLVII), 5-6, 237-241
3. Okanović, Đ., Ljiljana Petrović, V. Zekić, B. Živković, Natalija Džinić, V. Tomović, Tatjana Tasić, P. Ikonić (2008): The importance of the quality of pig carcass sides for economical efficiency in production and processing of pork, *Biotechnology in animal husbandry*, vol. 24, 3-4, 129-137
4. Živković B., Č. Radović, Đ. Okanović, V. Zekić (2007): The effect of different housing technologies on welfare of piglets in rearing. *Biotechnology in animal husbandry*, vol. 23, 5-6, knjiga 2, 259-266
5. Rose, D.P. and Connolly, J.M. (1999). Omega-3 fatty acids as cancer chemopreventive agents. *Pharmacology and Therapeutics*, 83, 217-244.
6. Connor, W.E. (2000). Importance of n-fatty acids in health and disease. *American Journal of Clinical Nutrition*, 71, 171S-175S.
7. Enser, M., Richardson, R.I., Wood, J.D., Gill, B.P. and Sheard, P.R. (2000). Feeding linseed to increase the the n-3 PUFA of pork: fatty acid composition of muscle, adipose tissue, liver and sausages. *Meat Science*, 55, 201-212.
8. Simopoulos, A.P. (2002). The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty acids. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 56, 365-379.
9. Raes, K., De Smet, S., Demeyer, D. (2004). Effect of dietary fatty acids on incorporation of long chain polyunsaturated fatty acids and conjugated linoleic acid in lamb, beef and pork meat: a review. *Anim. Feed. Sci. Technol.* 113, 199-221.

10. Kouba, M., Enser, M., Whittington, F.M., Nute, G.R., Wood, J.D. (2003). Effect of a high-linolenic acid diet on lipogenic enzyme activities, fatty acid composition and meat quality in the growing pig. *J. Anim. Sci.* 81, 1967-1979.
11. Okanović Đ., Ilić N., Palić D., Drobnjaković R., Vukčević Č. (2009): Influence of linseed enriched diet on omega-3 fatty acids content in piglet meat. *13th International Feed Technology symposium "Feed Technology, Quality and Safety"*, Proceeding, 199-203, Institut for Food Technology, Novi Sad
12. Zekić V., Okanović Đ., Živković B. (2007): Ekonomski aspekti proizvodnje svinjskog mesa, *Savremena poljoprivreda*, (LVI), 1-2, 206-211.
13. Zekić V., Okanović Đ., Živković B. (2008): Ekonomičnost proizvodnje tovni svinja na individualnom sektoru, *Savremena poljoprivreda*, (LVII), 1-2, 57-61.



THE INVESTIGATION OF PACKAGING AND DOSE RADIATION EFFECT ON THE PHOTOSTABILITY OF KARVILEKS TABLET USING AN EXPERIMENTAL DESIGN

ISPITIVANJE UTICAJA PAKOVANJA I DOZE ZRAČENJA NA FOTOSTABILNOST KARVILEKS TABLETA PRIMENOM EKSPERIMENTALNOG DIZAJNA

Ivana Savić¹, Valentina Marinković², Ivan Savić¹, Predrag Sibinović³, Dragan Milenović³,
Aleksandar Došić⁴

¹Faculty of Technology, University of Nis, Leskovac, Serbia

²Actavis d.o.o., Belgrade, Serbia

³Pharmaceutical and chemical industry Zdravlje-Actavis, Leskovac, Serbia

⁴Faculty of Technology, University of East Sarajevo, Zvornik, Bosnia and Herzegovina

¹Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu, Leskovac, Srbija

²Actavis d.o.o., Beograd, Srbija

³Framaceutsko-hemijska industrija Zdravlje-Actavis, Leskovac, Srbija

⁴Tehnološki fakultet, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Zvornik, Bosna i Hercegovina

Abstract

This study was examined the impact of primary packaging, as well as the radiation dose to the photostability of product Karvileks (Zdravlje-Actavis, Leskovac) using experimental designs. Tablets were packed in an opaque plastic container, such as in red blister packs. After irradiation, the contents of carvedilol, as active substance, was determined using a stability-indicating RP-HPLC. Application of experimental design was found that the most appropriate primary packaging for packed Karvileks is the opaque plastic container. In this case, the drug is relatively photostable, and using this type of primary packaging provides adequate protection of the preparation from the effect of sunlight and the possibility of photodegradation.

Key words: Karvileks, photostability, experimental design

Izvod

U radu je ispitivan uticaj primarne ambalaže, kao i doze zračenja na fotostabilnost proizvoda Karvileksa (Zdravlje-Actavis, Leskovac) primenom eksperimentalnog dizajna. Tablete su bile upakovane u plastičnom neprovidnom kontejneru, kao i u blister pakovanju crvene boje. Nakon zračenja, sadržaj karvedilola, kao aktivne supstance određivan je upotrebom stability-indicating RP-HPLC metode. Primenom eksperimentalnog dizajna nađeno je da je najadekvatnija primarna ambalaža, za pakovanje Karvileksa, plastičan neprovidan kontejner. U tom slučaju preparat je relativno fotostabilan, a primenom ovog tipa primarne ambalaže obezbeđuje se odgovarajuća zaštita preparata od dejstva sunčeve svetlosti i mogućnosti pojave fotodegradacije.

Ključne reči: Karvileks, fotostabilnost, eksperimentalni dizajn

UVOD

Karvedilol je uz labetalol jedini posebni beta blokator koji ujedno ima svojstva vazodilatatora, veže se za alfa-1 receptore i blokira ih, što uzrokuje širenje krvnih žila. Osim toga karvedilol je moćan antioksidant, tj. neutralizator reaktivnih slobodnih radikala i antiproliferativni agens. Optički je aktivna supstanca sa dva (R i S) enantiomera, a dolazi kao smeša tih jedinjenja, tj. kao racemat. Za beta blokadu je uglavnom odgovoran S(-) enantiomer [1-3].

U praktičnoj primeni danas, komercijalno je prisutan veći broj preparata, a registrovani lekovi na tržištu iz ove grupe su: Karvedilol (Habit Pharm, Srbija), Karvileks (Zdravlje - Actavis, Srbija), Milenol (Hemofarm, Srbija), Coryol (Krka, Slovenija) i Dilatrend (F. Hoffmann - La Roche, Švajcarska).

U radu su iz grupe beta blokatora ispitivan proizvod Karvileks (Zdravlje - Actavis, Srbija), za koji je poznato da je foto osetljiv [4].

U skladu sa zahtevima GMP-a, koji imaju za cilj obezbediti pacijentu takav lekoviti preparat koji će osigurati sprovođenje racionalne-efikasne, bezbedne i ekonomične farmakoterapije, cilj ovog rada bio je ispitivanje uticaja različitih materijala primarne ambalaže, kao i doze zračenja na stabilnost tableta Karvileksa. Za ova ispitivanja primenjen je model eksperimentalnog dizajna sa 2^3 nezavisno promenljivim faktorima: tip pakovanja (X_1), dužina zračenja (X_2) i tip zračenja (UV i VIS) (X_3). Sadržaj karvedilola (%), nakon zračenja proizvoda Karvileksa, uzet je kao zavisno promenljiva veličina (Y_1).

EKSPERIMENTALNI DEO

Standardna supstanca. Standardna supstanca karvedilol dobijena je od NOSCH-a Labs Private Limited, Indija.

Ispitivani preparat. Karvileks tablete (Zdravlje - Actavis, Leskovac, Srbija). Tableta kao aktivnu supstancu sadrži karvedilol u količini od 12,5 mg. Od pomoćnih materija prisutni su: laktoza monohidrat, koloidni silicijum dioksid, povidon K 30, krosipovidon, magnezijum stearat.

Priprema uzorka preparata Karvileksa. Nakon zračenja fino se sprasi tableta i celokupna količina dobijenog praha prenese se u odmerni sud od 100 cm^3 . Dobijeni rastvor ubaci se u ultrazvučno kupatilo i sonifikuje 15 min. Nakon toga, dobijeni rastvor se profiltrira kroz kvalitativni filter papir (plava traka), a zatim kroz membranski filter $0,45\text{ }\mu\text{m}$. 1 cm^3 ovog rastvora prenese se u odmerni sud od 10 cm^3 i dopuni mobilnom fazom do crte. Kao reper pri praćenju uticaja primarne ambalaže na fotostabilnost Karvileksa, koristi se neozračen uzorak tableta.

Aparatura i hromatografski uslovi. Hromatografska analiza vršena je na RP-HPLC sistemu HP 1100, sa UV-VIS detektorom HP modela G13141A. Injektirana zapremina uzorka je $20\text{ }\mu\text{l}$. Razdvajanje aktivne supstance od necistoća vršeno je na temperaturi od $20\text{ }^\circ\text{C}$ pomoću octylsilyl silica kolone ($4,6 \times 100\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$). Mobilna faza je smeša vode i acetonitrila u odnosu 65:35 %v/v. Koncentrovanom orto-fosornom kiselinom, mobilnoj fazi podesi se pH na 2. Svi rastvarači su prethodno profiltriraju kroz filter sa veličinom pora od $0,45\text{ }\mu\text{m}$. Protok mobilne faze je $1\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Talasna dužina na kojoj su detektovani pikovi je 240 nm . Očekivano retenciono vreme karvedilola je $4,5\text{ min}$.

Primarna ambalaža. U radu su proučavana dva različita tipa primarne ambalaže u kojima su bile upakovane tablete Karvileksa. Prvi tip ambalaže je plastični neprovidni kontejner od PVC-a, a drugi tip je blister pakovanje crvene boje, koji je izrađen od polivinilhlorida i aluminijumske folije (PVC/Al).

Doze zračenja. U saglasnosti sa CPMP/ICH/279/95 regulativom [5], za praćenje fotohemijske stabilnosti proizvoda Karvileksa, primenjene su tri doze UV i VIS zračenja. Vrednosti jačine i dužine primenjenog zračenja prikazane su u Tabeli 1.

Tabela 1. Vrednosti primenjene jačine i dužine UV i VIS zračenja

Vrsta doze	Jačina doze	Dužina zračenja (dan)
I	200 W sati/m ²	3,5
II	400 W sati/m ²	7
III	1000 W sati/m ²	17

Eksperimentalni dizajn. U cilju primene eksperimentalnog dizajna, za ispitivanje uticaja primarne ambalaze na fotostabilnost proizvoda Karvileksa, urađena su 8 eksperimenata. Za statističku obradu dobijenih podataka korišćen je Design-Expert softver (verzija 7.1.6, Stat-Ease Inc., USA). Dobijeni rezultati mogu se fitovati prema različitim jednačinama kao što su:

- linearna ($Y_I = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3$),
- konverzionna ($Y_I = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + \dots$) i
- kvadratna ($Y_I = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + \dots + b_{11}X_1^2$),

gde je: Y_I odziv, b_0 odsečak, b_1 glavni koeficijent, a b_{xy} interakcioni koeficijent.

Vrednosti nezavisno i zavisno promenljivih modela eksperimentalnog dizajna, prikazani su u Tabeli 2.

Tabela 2. Vrednosti nezavisno i zavisno promenljivih

Eksperiment	X_1 nm	X_2 dan	X_3	Y_I Sadržaj karvedilola nakon zračenja (%)
1	254	3,5	crveni blister	92,1
2	540	3,5	crveni blister	94,6
3	254	17	crveni blister	87,4
4	540	17	crveni blister	90,3
5	254	3,5	plastičan kontejner	95,8
6	540	3,5	plastičan kontejner	98,7
7	254	17	plastičan kontejner	90,2
8	540	17	plastičan kontejner	95,8

REZULTATI I DISKUSIJA

Cilj ispitivanja stabilnosti farmaceutskog preparata je provera njegovog kvaliteta i određivanje roka trajanja. Faktori okoline kao što su temperatura, vlažnost i svetlost odgovorni su za neke procese degradacije leka.

Delovanje svetlosti na lek može imati negativan uticaj na njegov kvalitet, bezbednost i efikasnost farmakoterapije. Iz tih razloga sva istraživanja koja su sprovedena u prahu ispitivanja fotodegradacije proizvoda Karvileksa (Zdravlje Actavis, Leskovac) su opravdana.

U literaturi se mogu naći podaci o praćenju fotohemijske stabilnosti Karvileksa dugotrajnim metodama [4], s obzirom da je preparat čuvan na sobnoj temperaturi, izložen dejstvu prirodne svetlosti. Procenat degradacionih proizvoda meren je svakih 20 do 100 dana.

Pored dugotrajne metode ispitivanja fotostabilnosti karvedilola, M. Rizwan et. al [6] primenili su testove ubrzanog starenja u saglasnosti sa ICH regulativom. Za ova ispitivanja pripremljeni su metanolni rastvori karvedilola, koji su izlagani dejstvu sunčeve svetlosti (72 h) i UV zračenju na talasnoj dužini od 254 nm u toku 3 h.

Imajući u vidu činjenicu da je karvedilol foto osetljiva supstanca, u radu je testiran uticaj različitih materijala primarne ambalaže, kao i tip i doze zračenja na stabilnost tableta, u skladu sa ICH regulativom. Za ova ispitivanja, tablete su bile upakovane u blister pakovanju crvene boje i u plastičnom neprovidnom kontejneru. Nakon zračenja, sadržaj aktivne supstance karvedilola, kao zavisna promenljiva, u ispitivanim uzorcima određivan je primenom *stability-indicating* RP-HPLC metode, propisane Ph. Eur VI [7].

U cilju proučavanja stabilnosti proizvoda, mogu se primeniti nekoliko metodologija. U radu, za ispitivanje uticaja tipa pakovanja, doze i tipa zračenja na stabilnost proizvoda Karvileksa (Zdravlje-Actavis), primenjena je metodologija eksperimentalnog dizajna i statistička analiza. Prednost primenjene metode je ta što omogućava istovremeno, sistematično i brzo procenjivanje efekta nezavisno promenljivih na odgovarajući odziv (zavisno promenljiva). Takođe, primenom eksperimentalnog dizajna, moguće je proceniti interakciju efekta između promenljivih. Na osnovu statističke analize moguće je identifikovati kritične nezavisno promenljive, a primenom eksperimentalnog dizajna predvideti njihove nivoe (granice).

Za interpretaciju rezultata dobijenih prilikom ispitivanja stabilnosti Karvileksa, primenjena su nekoliko modela eksperimentalnog dizajna, kao što su linearni, konverzioni i kvadratni model. Na osnovu statističkih podataka, dobijenih nakon fitovanja eksperimentalnih rezultata po ovim modelima, pokazalo se da je konverzioni model najpogodniji za interpretaciju rezultata.

Na osnovu dobijenih rezultata, primenom metodologije površine odgovora izračunati su koeficijenti predloženog modela, koji predstavljaju vezu između zavisno i nezavisno promenljivih.

Matematički model prikazan je u obliku jednačine:

$$Y_1 = 84,11 + 0,37X_1 - 1,24X_2 - 1,39X_3 - 0,04X_1X_2 + 0,64X_1X_3 + 0,23X_2X_3 - 0,56X_1X_2X_3$$

Iz prikazanog matematičkog modela, kao i statističkih podataka dobijenih upotrebom ANOVA testa (Tabela 3), može se zapaziti da su faktori X_1 , X_2 , X_3 , X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 i $X_1X_2X_3$ važni delovi modela ($p < 0,05$), koji imaju značajan uticaja na sadržaj karvedilola u ispitivanom preparatu. X_1 , X_2 i X_3 odnose se na sadržaj karvedilola koji se može dobiti promenom samo jednog faktora (zavisno promenljiva), dok X_1X_2 , X_2X_3 i $X_1X_2X_3$ pokazuju promenu sadržaja karvedilola pri promeni dva ili više faktora istovremeno.

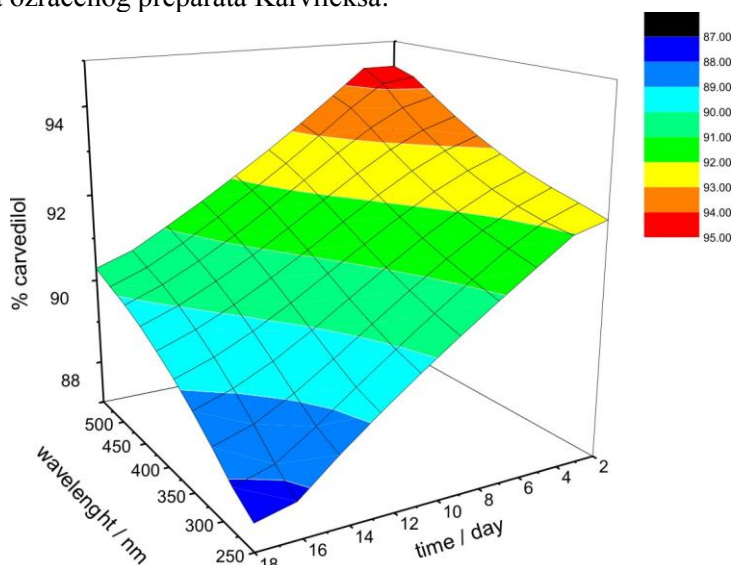
Tabela 3. Rezultati eksperimentalnog dizajna

Faktor	df	Suma kvadrata	Srednja vrednost kvadrata	F vrednost	p vrednost
Model	7	105,26	15,04	1420,89	0,0001
X_1	1	3,29	3,29	311,15	0,0001
X_2	1	36,83	36,83	3479,81	0,0001
X_3	1	46,45	46,45	4389,34	0,0001
X_1X_2	1	0,039	0,039	3,70	0,0722
X_1X_3	1	9,79	9,79	925,23	0,0001
X_2X_3	1	1,32	1,32	124,79	0,0001
$X_1X_2X_3$	1	7,54	7,54	712,21	0,0001

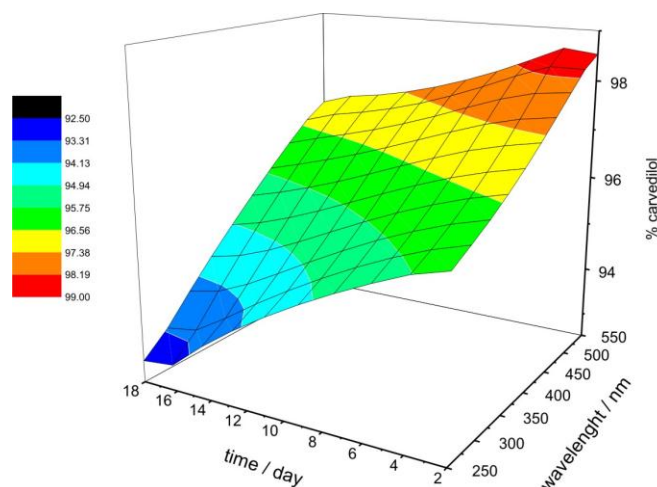
U slučaju promene samo jedne zavisno promenljive, primenom ANOVA testa (Tabela 3), utvrđeno je da dominantan uticaj na sadržaj karvedilola u preparatu ima tip zračenja (X_3). Faktor doza (dužina) zračenja (X_2) ima manji uticaj, dok faktor tip pakovanja (X_1) ima zanemarljiv uticaj u poređenju sa prethodno razmatranim faktorima.

Prilikom istovremene promene dva i tri faktora, visoka vrednost sume kvadrata od 9,79 dobijena je za slučaj X_1X_3 . Ovaj podatak ukazuje na to da je najveća promena sadržaja karvedilola u preparatu prilikom istovremene promene tipa pakovanja i tipa zračenja. Najmanja promena sadržaja karvedilola u preparatu, potvrđena je na osnovu niske vrednosti od 0,039, pri istovremenoj promeni tipa pakovanja i doze zračenja.

Veza između zavisno i nezavisno promenljivih je prikazana i pomoću 3D dijagrama (Slika 1 i 2). Ovi grafici su veoma korisni za ilustraciju uticaja faktora nezavisno promenljivih na promenu sadržaja karvedilola, u uzorcima ozračenog preparata Karvileksa.



Slika 1. Promena sadržaja karvedilola (%) sa promenom nezavisno promenljivih X_2 i X_3 u slučaju primene crvenog blistera



Slika 2. Promena sadržaja karvedilola (%) sa promenom nezavisno promenljivih X_2 i X_3 u slučaju primene plastičnog neprovidnog kontejnera

Na dobijenim 3D dijagramima mogu se uočiti nekoliko zona obojenih različitim bojama. Zone obojene toplijim bojama (od žute ka crvenoj) ukazuju na veću fotostabilnost Karvileksa, pri odgovarajućim eksperimentalnim uslovima. Kod oba tipa primarne ambalaže (Slika 1 i 2) zapaženo je da je u opsegu talasne dužine od 400 do 550 nm i vremenu (dužini) zračenja u opsegu od 2 do 10 dana, preparat relativno fotostabilan, s obzirom da je sadržaj karvedilola u ozračenim uzorcima Karvileksa preko 90%. Pri istim vrednostima zavisno promenljivih, primenom crvenog blistera sadržaj karvedilola je u opsegu od 92 do 95%, dok je primenom plastičnog neprovidnog kontejnera sadržaj nešto veći i u opsegu je od 96,56 do 99%. Dobijeni rezultati pokazuju da je primenom zračenja u opsegu talasnih dužina od 400 do 550 nm i vremenu zračenja od 2 do 10 dana, došlo do degradacije karvedilola manje od 10%, što je u skladu sa ICH regulativom [8]. Upoređujući procenat degradiranog karvedilola zapaža se da je on mnogo manji u slučaju primene plastičnog neprovidnog kontejnera, nego li primenom crvenog blistera.

Sadržaj karvedilola, određen u ozračenim uzorcima Karvileksa primenom zračenja u opsegu talasnih dužina od 250 do 400 nm, na 3D dijagramu prikazan je zonama obojenih hladnijim bojama (od plave ka žutoj). Ove zone ukazuju na opseg faktora nezavisno promenljivih, čijom primenom dolazi do veće nestabilnosti proizvoda Karvileksa. Primenom faktora X_3 u datom opsegu, sadržaj karvedilola je od 87 do 92% primenom crvenog blistera, dok je primenom plastičnog neprovidnog kontejnera sadržaj nešto veći i u granicama je od 92,5 do 95,75%.

Upoređujući vrednosti za sadržaj karvedilola dobijenih u slučaju primene faktora X_3 u opsegu od 250 do 400 nm, sa vrednostima dobijenih primenom faktora X_3 u opsegu od 400 do 550 nm, zapaža se da je sadržaj znatno veći primenom zračenja u opsegu talasnih dužina od 400 do 550 nm. Dobijeni rezultati ukazuju da faktor tip zračenja X_3 ima značajan uticaj na stabilnost proizvoda, što je i potvrđeno primenom ANOVA testa (Tabela 3).

Pored tipa zračenja, sa dobijenih 3D dijagrama uočava se da i tip pakovanja ima značajan uticaj na stabilnost Karvileksa. U slučaju primene oba tipa zračenja (UV i VIS), sadržaj karvedilola je veći primenom plastičnog neprovidnog kontejnera, nego li primenom crvenog blistera. Iz tog razloga, plastičan neprovidan kontejner je najadekvatnija primarna ambalaža, za pakovanje Karvileksa.

ZAKLJUČAK

Radi ispitivanja uticaja različitih materijala primarne ambalaže, kao i doze zračenja na stabilnost tableta Karvileksa primenjena je metodologija eksperimentalnog dizajna. Primenom ANOVA testa utvrđeno je da dominantan uticaj na sadržaj karvedilola u preparatu ima tip zračenja (X_3). Faktor doza (dužina) zračenja (X_2) ima manji uticaj, dok faktor tip pakovanja (X_1) ima zanemarljiv uticaj u poređenju sa prethodno razmatranim faktorima. Prilikom istovremene promene faktora, nađeno je da je naveća promena sadržaja karvedilola u preparatu prilikom istovremene promene tipa pakovanja i tipa zračenja (X_1X_3). Na osnovu sadržaja karvedilola, određenog u ozračenim uzorcima Karvileksa, utvrđeno je da je plastičan neprovidan kontejner najadekvatnija primarna ambalaža, za pakovanje Karvileksa u poređenju sa crvenim blisterom. U tom slučaju preparat je relativno fotostabilan, a primenom ovog tipa ambalaže obezbeđuje se odgovarajuća zaštita preparata od dejstva dnevne svetlosti i mogućnosti pojave fotodegradacije.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju kolegama Farmaceutsko-hemijske industrije Zdravlje-Actavis, Leskovac na pruženoj praktičnoj pomoći.

LITERATURA

- [1] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Beta-blokatori>
- [2] <http://hr.wikipedia.org/wiki/karvedilol>
- [3] Dollery, C. *Therapeutic drugs*, 2nd edition, Churchill Livingstone, UK, 1999, pp C75–C80.
- [4] Stojanović, J., Vladimirov, S., Marinković, V., Veličković, D., Sibinović, P. *J. Serb. Chem. Soc.* 2007, 72 (1), 37–44.
- [5] <http://www.ema.europa.eu/docs>
- [6] Rizwan, M., Aqil, M., Azeem, A., Sultana, Y., Talegaonkar, S., Ali, A. *Chromatographia* 2009, 70, 1283–1286.
- [7] European Pharmacopoeia 6th ed., Strasbourg, France, 2008.
- [8] ICH-Q1A (R2) (2003) Stability testing of new drug substances and products. International Conference on Harmonization, Geneva. <http://www.ich.org/cache/compo/363-272-1.htm>, Q1A (R2).



**THE SYNTHESIS PROCEDURE OF SODIUM-AMMONIUM-PHOSPHATE
ANALYTICAL REAGENT IN LABORATORY CONDITIONS**

**POSTUPAK SINTEZA ANALITIČKOG REAGENSA NATRIJUM-AMONIUM-
FOSFATA U LABORATORIJSKIM USLOVIMA**

Lj. Mijić¹, J. Petrović,² L. Filipović-Petrović³, V. Vujić³

¹Higher Technological School of Professional Studies, Šabac, Serbia

² Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Department of Chemistry, Novi Sad, Serbia

³Zorka-Research Center, Šabac, Serbia

¹Visoka tehnološka škola strukovnih studija, Šabac, Srbija

² Prirodno-matematički fakultet, Department za hemiju, Novi Sad, Srbija

³Zorka-Centar za istraživanja, Šabac, Srbija

e-mail:ljubicamijic@vtssa.edu.rs; e-mail:jelena.87.petrovic@gmail.com; e-mail:zorkaci@ptt.rs

Abstract

The aim of this paper was to carry out the analytical reagent synthesis of p.a. quality, in laboratory conditions, in order to fit into Standard Merck & Riedel de Haen. The paper presents the synthesis procedure of sodium-ammonium-phosphate analytical reagent in laboratory conditions. The procedure consists of phosphoric acid neutralization by ammonium-hydroxide. The obtained ammonium-dihydrogen-phosphate, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ is then treated by sodium-hydroxide and form sodium-ammonium-phosphate, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$. By cooling the solution, crystals of $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ are separated. The obtained product is dried to constant weight. Analytical examining determined p.a. quality of the product, which fits into Standard Merck & Riedel de Haen, being the producer of this chemical.

Key words: phosphoric acid, sodium-ammonium-phosphate, analytical reagent, p.a. quality

Izvod

Cilj rada je bio da se u laboratorijskim uslovima izvrši sinteza analitičkog reagensa p.a kvaliteta koji bi se uklopio u standard Merck i Riedel de Haen. U radu je iznet postupak sinteze analitičkog reagensa natrijum-amonijum-fosfata u laboratorijskim uslovima. Postupak se sastoji od neutralizacije fosforne kiseline amonijum-hidroksidom pri čemu nastaje amonijum-dihidrogen-fosfat, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, koji se potom tretira natrijum-hidroksidom da bi se dobio natrijum-amonijum-fosfat, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$. Hlađenjem rastvora izdvajaju se kristali $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dobijeni proizvod je sušen do konstantne težine. Analitičkim ispitivanjem utvrđen je p.a kvalitet ovog proizvoda, koji se uklapa u standard Merck i Riedel de Haen, proizvođača ove hemikalije.

Ključne reči: fosforna kiselina, natrijum-amonijum-fosfat, analitički reagens, p.a kvalitet

UVOD

Za laboratorijsku upotrebu, na tržištu danas postoji veliki broj hemikalija različitih proizvođača i različitog stepena čistoće. Prema stepenu čistoće, hemikalije se uobičajeno mogu podeliti u više grupa [1]:

- *Tehničke hemikalije*-Hemikalije ovog stepena čistoće sadrže 90-95% osnovne materije dok ostatak otpada na nečistoće.
- *Hemijski čiste* ili *C.P.* (Chemically pure; latinski *purissimum*) hemikalije. Ovo hemikalije su zadovoljavajuće čistoće, a zadovoljavaju većinu sintetičkih potreba.
- *Reagensi za analizu* ili *A.R.* (Analyzed reagent, latinski *pro analysi*)-Ove hemikalije imaju visok stepen čistoće sa jasno naznačenom vrstom i količinom prisutnih nečistoća. Kod njih se sadržaj nečistoća izražava u vrednostima maksimalnih granica. Hemikalije ove vrste se često označavaju i kao *ACS Reagent*, što podrazumeva da one odgovaraju standardima čistoće propisane od strane *American Society Committee on Analytical Reagents*. Primarni standardi koji se koriste u razne svrhe moraju imati ovaj stepen čistoće.
- *Hemikalije specijalnog kvaliteta* (Special Grades)-Ovakve hemikalije su specifično prečišćene pa se zato mogu koristiti samo za određenu namenu (na primer, hemikalije koje se koriste u spektroskopiji su prečišćene od primesa koje mogu da daju neželjene apsorpcione trake, ali zato mogu da imaju druge nečistoće).
- *USP* (latinski *purum*)-Hemikalije koje imaju ovaj stepen čistoće su namenjene za farmaceutsku upotrebu. Po stepenu čistoće odgovaraju standardima raznih Farmakopeja koji su propisani u raznim zemljama.
- *Ultra-čiste hemikalije* (ultrapure chemicals)-Ove hemikalije su izuzetno velike čistoće i mogu da sadrže za red veličine manje nečistoća nego hemikalije A.R. tipa. Koriste se samo za specijalne analize i zato su veoma skupe.

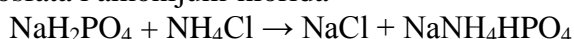
Natrijum-amonijum fosfat je so bezbojnih kristala monokliničkog sistema. Molekulska masa joj je 209,07 g/mol, a gustina 1,84 g/cm³. Dobro se rastvara u vodi (16,7% na 25°C). Natrijum-amonijum fosfat sa fenolftaleinom pokazuje neutralnu reakciju, a sa lakmusom slabo baznu. Na 79°C se topi i razlaže na NH₃, H₂O i NaH₂PO₄. Na 200°C, gubi vodu i prelazi u Na₂H₂P₂O₇. Na temperaturi višoj od 243°C obrazuje se staklasta providna masa kiselog natrijum-metafosfata. Na vazduhu vetri i delimično gubi amonijak [2].

Natrijum-amonijum fosfat je jedinjenje koja se isključivo koristi u analitičke svrhe. S obzirom na namenu u toj oblasti, značaja ima jedino „pro analysi“ kvalitet ovog jedinjenja. Koristi se kao reagens pri mikroodređivanjima fumarne, sirćetne, oksalne i glikolne kiseline, hidrazin-sulfata itd.

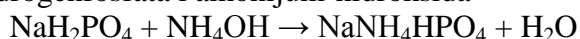
EKSPERIMENTALNI DEO

Na osnovu literaturnih podataka [3], natrijum-amonijum fosfat se može dobiti na četiri načina:

1. iz kristalnog natrijum-fosfata i amonijum-hlorida



2. sintezom natrijum-dihidrogenfosfata i amonijum-hidroksida



3. natrijum-amonijum fosfat se ne može dobiti kao čista so, već se dobija u smeši sa amonijum-perhloratom. Smeša nastaje rastvaranjem amonijaka i fosforne kiseline u vodenom rastvoru natrijum-perhlorata.

4. ovim načinom sinteze se može dobiti najčistija so. Sinteza polazi od fosforne kiseline koja se prvo neutrališe sa amonijakom, a zatim se dodaje jedna od sledećih supstanci: natrijum-hidroksid, natrijum-karbonat ili natrijum-hidrogenkarbonat.

Pošto je cilj ovog rada bio da se u laboratorijskim uslovima dobije natrijum-amonijumfosfat p.a. kvaliteta, izvršena je analiza sva četiri postupka sa ciljem da se odabere onaj postupak koji će dati odgovarajuće rezultate. Analiza navedena četiri postupka dovela je do zaključka da sinteza po prvom postupku nije pogodna jer bi dobijeni proizvod sadržavao nepoželjni natrijum-hlorid koji bi se stvarao u rastvoru. S obzirom da se hloridi uklanjaju ispiranjem vodom, a imajući u vidu da je natrijum-amonijumfosfat so koja se dobro rastvara u vodi, ovakav način sinteze nebi dao potrebne rezultate, tj. nebi se dobila supstanca potrebnog kvaliteta.

Treći postupak sinteze po kome se natrijum-amonijumfosfat dobija sa amonijum-perhloratom, takođe nije pogodan.

Drugi i četvrti način se mogu uzeti u obzir jer on u stvari predstavlja proces neutralizacije fosforne kiseline sa amonijum-hidroksidom, gde se potom dodaje NaOH, Na₂CO₃ ili NaHCO₃, jedinjenje koja će uneti jon natrijuma [3]. Četvrti način se razlikuje samo u tome što se prvo dobija monoamonijum-fosfat, a onda se dodaje neka od supstanci koja će uneti jon natrijuma.

U ovom radu je izabran četvrti postupak jer smo prvenstveno vodili računa o raspoloživim sirovinama i kvalitetu proizvoda koji se mora postići. Postupak je zasnovan na lako dostupnim sirovinama čiji kvalitet je takav da se iz njih može dostići željeni p.a. kvalitet, a i ovakav postupak se u postojećim uslovima pokazao i kao najekonomičniji. U procesu sinteze polazi se od fosforne kiseline, pri čemu se vrši njena neutralizacija amonijum-hidroksidom, a zatim se dodaje natrijum-hidroksid, jedinjenje koje će uneti jon natrijuma [3].

Materijal

Za potrebe ispitivanja korišćene su sledeće supstance: termička fosforna kiselina sa 80,50% aktivnog sadržaja, amonijum-hidroksid (pro analysis) i natrijum-hidroksid, tehničkog kvaliteta (38,27%).

Da bi se dobio p.a. kvalitet natrijum-amonijum fosfata, fosforna kiselina mora biti proizvedena termičkim postupkom ili mora biti prečišćena do kvaliteta termičke kiseline. U tabeli 1. dat je prikaz kvaliteta fosforne kiseline korišćene u ovom radu.

***Tabela 1.** Kvaliteta termičke fosforne kiseline*

Supstance	Sadržaj u %
aktivni sadržaj fosforne kiseline	80,50
sulfati	-
hloridi	0,0015
olovo	0,0012
gvožđe	0,0011
arsen	0,0101
natrijum	-
kalijum	-

U tabeli 2. dat je prikaz kvaliteta amonijum-hidroksida koji je korišćenu ovom radu.

Tabela 2. Kvaliteta amonijum-hidroksida

Supstance	Sadržaj u %
sadržaj amonijaka	min 25
hloridi	0,00005
sulfati	0,0002
sulfidi	0,0002
fosfati	0,00005
karbonati	0,001
olovo	0,000005
bakar	0,00001
gvožđe	0,00001
cink	0,00002
kadmijum	0,00001
magnezijum	0,0001
kalcijum	0,0001
natrijum	0,0001
kalijum	0,0001

U tabeli 3. dat je prikaz kvaliteta natrijum-hidroksida koji je korišćenu ovom radu.

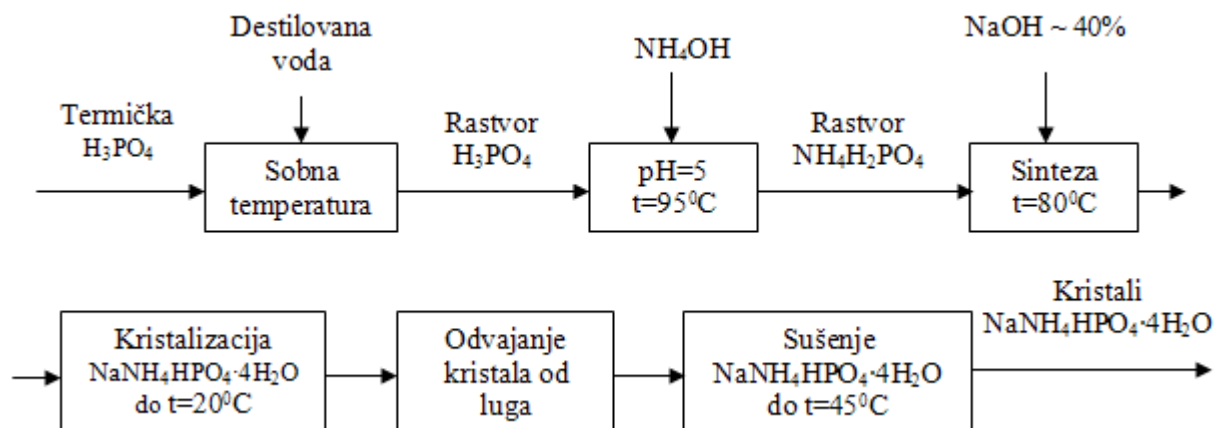
Tabela 3. Kvaliteta natrijum –hidroksida

Supstance	Sadržaj u %
sadržaj natrijum -hidroksida	38,27
karbonati	0,76
hloridi	0,006
sulfati	0,0003
nitrat	0,0002
fosfati	0,0003
silikati	0,0007
olovo	0,007
gvožđe	0,0008
aluminijum	0,0003
kalcijum	0,0006
kalijum	0,05

Metode

Tehnološki postupak proizvodnje natrijum-amonijum fosfata sastoji se iz sledećih faza: pripremanje rastvora fosforne kiseline, sinteza monoamonijum-fosfata, sinteza natrijum-amonijum-fosfata, hlađenje i kristalizacija, odvajanje kristala od luga, sušenje i pakovanje i skladištenje.

Blok šema tehnološkog postupka sinteze data je na slici 1.



Slika 1. Blok šema tehnološkog postupka sinteze natrijum-amonijum-fosfata tetrahidrata

Pripremanje rastvora fosforne kiseline. Da bi se dobio p.a. kvalitet natrijum-amonijum-fosfata, koristi se termička fosforna kiselina. S obzirom da je reakcija između koncentrovane fosforne kiseline i amonijum-hidroksida egzotermna i veoma burna, da bi se omogućio bezbedan laboratorijski rad, moralo se vršiti njeno razblaženje. Razblaženje kiseline je podešavano tako da se izbegne uparavanje rastvora natrijum-amonijum-fosfata, a da se na kraju dobije i dobar prinos gotovog proizvoda. Eksperimentima je utvrđeno da je potrebno izvršiti razblaženje kiseline tako da zapreminski odnos bude 1:1, kako bi se zadovoljili svi potrebni uslovi.

Sinteza amonijum-dihidrogenfosfata. U pripremljeni rastvor kiseline, lagano, uz mešanje, dodavan je amonijum-hidroksid sve dok nije postignuta pH vrednost oko 5. Reakcija je egzotermna (95°C).

Sinteza natrijum-amonijum-fosfata. U dobijeni rastvor amonijum-dihidrogenfosfata, pažljivo se dodaje rastvor natrijum-hidroksida čija je količina proračunata stehiometrijski. Sinteza se odvija na 80°C, uz mešanje, dok se ne utroši sav natrijum-hidroksid.

Hlađenje i kristalizacija. Po završenoj sintezi, rastvor se hladi uz mešanje do temperature od 20°C pri čemu se izdvajaju kristali $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Početak kristalizacije nastaje već ispod 60°C.

Odvajanje kristala od luga. U laboratorijskim uslovima razdvajanje faza, vršeno je na „Bihnerovom levku“ pomoću vodene vakuum pumpe i preko filter papira „crna traka“.

Eksperimentalnim radom je dokazano da se lugovi mogu koristiti dva puta. Ako se lug po drugi put vrati u proces proizvodnje, proizvod će i tada odgovarati p.a. kvalitetu. U tom slučaju se moraju koristiti sirovine istog ili boljeg kvaliteta od sirovina sa kojim se radilo. Lugove iz daljeg procesa treba baciti jer tehnička so nema značaja, tako da uparavanje iste nema ekonomsko opravdanje.

Sušenje. Kristali su sušeni u laboratorijskoj sušnici na temperaturi od 45°C, u trajanju oko 8 sati. Ostvaren je prinos od oko 92% od teorijskog prinosa.

REZULTATI I DISKUSIJA

Da bi se utvrdio potrebnii kvalitet dobijenog proizvoda, vršeno je određivanje sadržaja natrijum-amonijum-hidrogen fosfatatetrahidrata, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sadržaj hlorida, sulfata, teških metala, gvožđa, kalijuma i arsena.

U uzorku fosforne kiseline sadržaj arsena je iznosio oko 0,01%. Kada su urađeni prvi ogledi, sadržaj arsena nije odgovarao zahtevima p.a. kvaliteta, tako da se u toku eksperimenta moralo pristupiti uklanjanju arsena. Uklanjanje arsena vršeno je taloženjem sa vodonik-sulfidom, tako što je u razblaženu fosfornu kiselinu uveden vodonik-sulfid sve do prestanka izdvajanja žutog taloga. Nakon završenog taloženja arsena, izvršeno je filtriranje i rastvor fosforne kiseline je dalje korišćen za rad. Talozanju arsena treba pristupiti uvek ako je njegov sadržaj veći od 0,0001%.

U tabeli 4, dat je uporedni pregled eksperimentalno dobijenog kvaliteta i kvaliteta koji propisuju standardi „Merck“ i „Riedel de Haen“ za $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pro analysi.

Tabela 4. Uporedni prikaz kvaliteta $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a.

Određivanja	„Merck“ (%)	„Riedel de Haen“ (%)	Dobijeni kvalitet (%)
Sadržaj	min. 99	min. 99	99.51
Sadržaj hlorida (Cl^-)	max. 0.001	max. 0.005	0.001
Sadržaj sulfata (SO_4^{2-})	max. 0.01	max. 0.02	0.005
Sadržaj teških metala (Pb)	max. 0.001	max. 0.002	0.001
Sadržaj gvožđa (Fe)	max. 0.0005	max. 0.002	0.0005
Sadržaj kalijuma (K)	max. 0.005	-	0.001
Sadržaj arsena (As)	max. 0.00005	-	0.00003

Sadržaj $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, određen je volumetrijski i prema dobijenim rezultatima zadovoljava uslov propisan standardima proizvođača na sadržaj od min 99%. Sadržaj gvožđa i olova je određen metodom atomske apsorpcije na atomskom apsorpcionom spektrofotometru Perkin-Elmer 420. Rezultat ukazuje da sadržaj gvožđa i olova zadovoljava uslov propisan standardima proizvođača. Sadržaj hloridi određen je potencijometrijskom titracijom, a rezultat je u granicama koje zadovoljavaju standarde proizvođača. Sulfati su određeni metodom kolorimetrije, a rezultat zadovoljava kvalitet koji propisuje standard. Sadržaj kalijuma određen je na plamenom fotometru PAT N₀712700, a sadržaj arsena na atomskom apsorpcionom spektrofotometru Perkin-Elmer 420, hidridnom tehnikom [4]. Dobijeni rezultati zadovoljavaju uslov propisan standardima koje propisuje „Merck“, a proizvođač „Riedel de Haen“ na propisuje standard na sadržaj ovih supstanci.

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata laboratorijskog ispitivanja, utvrđeno je da se u laboratorijskim uslovima može izvršiti sinteza natrijum-amonijum-fosfat *pro analysi*, uz primenu navedenog postupka sinteze i navedenih sirovina. Analitičkim ispitivanjem utvrđen je potrebnii kvalitet koji se uklapa u standard Merck i Riedel de Haen, nemačkih proizvođača ove hemikalije, a koji podrazumeva da sintetisani analitički reagens, natrijum-amonijum-hidrogenfosfatetrahidrat, odgovara standardima propisane čistoće.

LITERATURA

- [1] www.dragicaminic.info/.../V_Laboratorijske_hemikalije_i_reagensi.ppt
- [2] Kostić, V., Kostić, Lj.: Hemijsko tehnološki leksikon, Rad, Beograd, 1980.
- [3] Ю. В. Карякин, И.И. Ангелов, *Чистые химические вещества*, „Химия“, Москва, 1974., 248
- [4] Interne metode, „Zorka –Centar za istraživanja“, Šabac
- [5] Katalog finih hemikalija „Riedel de Haen“ i „Merck“



IMPORTANCE OF SUGAR BEET TOLERANCE TOWARD DISEASES FROM THE VIEWPOINT OF ENVIRONMENTAL POLLUTION

ZNAČAJ TOLERANTNOSTI ŠEĆERNE REPE PREMA BOLESTIMA SA STANOVIŠTA ZAŠTITE AGROEKOSISTEMA OD ZAGAĐIVANJA

Radivojević Stevan¹, Grbić Jasna¹, Jevtić-Mučibabić Rada¹, Filipović Flada²

¹*Institute for food technology in Novi Sad* ²*Institute "Tamiš" in Pančevo*

¹*Institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu* ²*Institut "Tamiš" Pančevo*

Abstract

Varietal microtrials which included 17 sugar beet varieties with different level of tolerance toward the most important diseases, Cercospora beticola, rhizomania and Rhizoctonia solani, were set at two sites, Kuzmin (Srem) and Temerin (Bačka). The trials were harvested in the middle of August, 2008. The result showed that, in Kuzmin, the highest root yield was recorded for Prestige variety (82,00 t/ha) which is triple tolerant to the diseases whereas the lowest yield was for Kontrola II (56,40 t/ha). The difference in this parameter was 25,60 t/ha or 31,22 %. Variety Prestige yielded the highest sugar content in root (16,15 %) and also had excellent figures for other parameters of technological quality. This variety also produced the highest yield of granular sugar (11,347 t/ha) which is the most important quality parameter. Similar results were achieved in Temerin, too. Prestige was ranked first regarding the yield of granular sugar (15,742 t/ha). Since around 70 000 ha of land has been currently under sugar beet cultivation in the Republic of Serbia, introduction of triple tolerant varieties would contribute to lower use of pesticides and thus better environmental protection and lower health risk for humans.

Key words: sugar beet, technological quality, environment, human health

Izvod

Sortni mikroogledi sa 17 sorti šećerne repe, koje su posedovale različitu tolerantnost, na najvažnije bolesti, cercosporu beticolu, rizomaniju i rizoktoniju solani, bili su postavljeni u Kuzminu (Srem) i u Temerinu (Bačka). Navedeni mikroogledi bili su povučeni polovinom avgusta 2008. godine. Na osnovu utvrđenih rezultata, vidljivo je da najviši prinos korena šećerne repe u Kuzminu ima sorta Prestige sa 82,00 t/ha (trostruko tolerantna), a najniži od 56,40 t/ha ima Kontrola II. Ustanovljena razlika u ovom pokazatelju je 25,60 t/ha ili 31,22 %. Sorta Prestige ostvarila je i veoma visok sadržaj šećera u repi, od 16,15 %, a takođe ima odlične i ostale pokazatelje tehnološkog kvaliteta. Navedena sorta ostvarila je i najviši prinos kristalnog šećera, kao najvažnijeg pokazatelja, od 11,347 t/ha. Veoma slične rezultate, sorta Prestige ostvarila je i u Temerinu. Pomenuta sorta je prva po rang u prinosu kristalnog šećera, od 15,742 t/ha. Pošto se u Republici Srbiji, u proseku za poslednjih deset godina seje oko 70 000 ha, setvom trostruko tolerantnih sorti na napred pomenuta oboljenja, manje se zagađuje ekološka sredina, a samim tim i čovekovo zdravlje biće manje ugroženo.

Ključne reči: šećerna repa, prinos, tehnološki kvalitet, ekološka sredina, čovekovo zdravlje

Uvod

U poslednjih desetak godina nezamisliva je setva šećerne repe, bez visokotolerantnih sorti, na najvažnija oboljenja u našim agroekološkim uslovima, kao što su: rizomanija, rizoktonija solani, cercospora beticola i druga. Setvom netolerantnih sorti šećerne repe, na navedena oboljenja, u periodu od 1990. do 2000. godine, u proizvodnji ove kulture stvarane su izuzetno visoke štete kako proizvođačima a takođe i fabrikama šećera [1]. Međutim, u poslednjih pet godina, količine padavina su značajno više kako u vegetacionom periodu šećerne repe, tako i ukupne u toku proizvodne godine. Samo u toku proizvodne 2010. godine, količine padavina, u proseku za AP Vojvodinu, iznosile su: u toku zime (novembar-mart) 300,5 mm, u toku vegetacionog perioda (april-oktobar) 605,3 mm, a ukupne godišnje (novembar-oktobar) 905,8 mm. Navedene količine skoro su duplo više, u odnosu na višegodišnje proseke. Prema tome, za očekivati je da će i naredne godine biti sa dosta padavina, pa će sorte sa visokom tolerantnošću na pomenuta oboljenja, ostvariti visoke i kvalitetne prinose šećerne repe. Značajne rezultate u pogledu uticaja cercospore beticole na prinos i tehnološke pokazatelje šećerne repe, dobili su Wolf i Marlander [2].

Takođe treba reći, da se šećerna repa na određenim površinama gaji u dvopolju, šećerna repa-kukuruz, i tako više godina i da su u zemljištu prisutne značajne količine inokuluma.

Eksperimentalni deo

Sortni mikroogledi sa sedamnaest sorti šećerne repe, poznatih selekcionih kuća, bili su izvedeni u toku 2008. godine, na dva lokaliteta (Kuzminu i Temerinu). Mikroogledi su bili zasejani metodom slučajnog rasporeda u četiri ponavljanja, a svaka sorta bila je zasejana u šest redova. Primenjena tehnologija na mikroogledima bila je standardna, koja se primenjuje u širokoj proizvodnji šećerne repe, u agroekološkim uslovima AP Vojvodine.

Vađenje šećerne repe izvedeno je u dva roka, polovinom avgusta i polovinom oktobra. U ovom radu biće prikazani rezultati prvog roka, odnosno povučene šećerne repe polovinom avgusta.

Hemijske analize uzoraka korena šećerne repe urađene su u akreditovanoj laboratoriji Instituta za prehrambene tehnologije u Novom Sadu. Navedene analize urađene su za najvažnije pokazatelje u proizvodnji šećerne repe, po jednoobraznim metodama rada za šećeranstvo u Republici Srbiji, a prinos korena utvrđen je na parceli. Ostali obračunski pokazatelji izračunati su po standardnim formulama koje se upotrebljavaju u industriji šećera u Republici Srbiji.

Rezultati ispitivanja

1. Rezultati ispitivanja u Kuzminu

Na osnovu utvrđenih rezultata, na ovom lokalitetu (tabela 1), vidljivo je da je ustanovljen visok prosečan prinos korena šećerne repe, koji je iznosio 73,25 t/ha. Najvišu vrednost ovog pokazatelja ostvarila je sorta Prestige od 82,00 t/ha, koja je sa trostrukom tolerantnošću, uključujući i tolerantnost na rizoktoniju solani. Nakon pomenute sorte sledile su: Maurizio (81,20 t/ha), Standard (80,40 t/ha) i druge, a najniži imala je Kontrola II od 56,40 t/ha. Ustanovljena ekstremna razlika, između navedenih sorti, bila je visoka i iznosila je 25,60 t/ha ili 31,22 %.

U pogledu sadržaja šećera u repi, vidljivo je da je on bio visok za ovaj rani rok vađenja, i u proseku je iznosio 15,40 %. Sorta Prestige imala je visok sadržaj šećera od 16,15 %, i kao takva bila je treća po rang. Međutim, najniži sadržaj šećera od 14,30 % ostvarila je Kontrola II. Ustanovljene vrednosti ostalih pokazatelja tehnološkog kvaliteta (Q gustog soka, iskorišćenja šećera na repu, sadržaj K, Na i alfa-amino azota i drugih), takođe su bile najbolje kod sorte Prestige. Takođe treba reći da su utvrđene veoma visoke razlike kod sadržaja natrijuma u repi. Povećane vrednosti kalijuma i natrijuma uz smanjene vrednosti sadržaja šećera, ukazuju na prisustvo u zemljištu rizomanije, rizoktonije solani i drugih oboljenja. Trostruko tolerantna sorta Prestige, zahvaljujući veoma dobrim napred navedenim pokazateljima, ostvarila je i najviši prinos kristalnog šećera od 11,347 t/ha. Međutim, najniži prinos ovog najvažnijeg svojstva ostvarila je Kontrola II od 6,762 t/ha, a prosečan prinos iznosio je 9,395 t/ha.

2. Rezultati ispitivanja u Temerinu

Ostvareni prosečan prinos korena šećerne repe (tabela 2), u ovom roku vađenja, bio je veoma visok i iznosio je 88,87 t/ha. Sa najvišom vrednošću, u ovom pokazatelju, bila je sorta Tibor sa 108,80 t/ha, a najnižu imala je Kontrola I sa 73,60 t/ha. Ustanovljena ekstremna razlika, između pomenute dve sorte, iznosila je 35,20 t/ha ili 32,35 %.

Sorta Merak ostvarila je najviši sadržaj šećera u repi od 17,40 %, a značajno niži imala je sorta Esprit od 15,45 %. Međutim, prosečan sadržaj šećera u ovom roku vađenja, bio je veoma visok i iznosio je 16,31 %. Ostvarene vrednosti iskorišćenja šećera u procentima na repu, takođe su bile visoke, a najbolje iskorišćenje imala je sorta Merak od 15,35 %. Značajno niže vrednosti iskorišćenja ostvarila je sorta Libero od 13,06 %. Ekstremna razlika, u ovom pokazatelju, između pomenute dve sorte, bila je veoma visoka i iznosila je 2,29 % apsolutnih. Ostali pokazatelji tehnološkog kvaliteta šećerne repe, bili su veoma dobri, odnosno na visokom nivou. Takođe je važno istaći da je prosečan sadržaj natrijuma u repi bio nizak (10,14 mmol/100°S), što je dobro, a uočene su veoma visoke razlike u zavisnosti od sorte.

U pogledu ostvarenog prinosa kristalnog šećera, utvrđeno je da je sorta Prestige, koja poseduje trostruku tolerantnost, imala najviši prinos od 15,742 t/ha. Međutim, najniži prinos kristalnog šećera, imala je Kontrola I od 10,295 t/ha, a ekstremna razlika iznosila je 5,447 t/ha ili 34,60 %.

Tabela 1: Rezultati sortnog mikroogleda šećerne repe u Kuzminu, u 2008 godini (I rok vađenja, 18.VIII 2008)

Redni broj	Sorta	Prinos korena (t/ha)	Sadržaj šećera (%)	Iskorišćenje šećera u % na repu	Q gustog soka	Šećer u melasi u % na repu	K	Na	Alfa-amino N	Prinos polarizacionog šećera (t/ha)	Prinos kristalnog šećera (t/ha)
							mmol/100°S				
1	Remos	74,40	16,55	13,72	90,88	2,23	26,59	12,69	20,18	12,313	10,205
2	Esprit	77,60	16,40	13,81	91,36	1,99	22,38	12,80	20,85	12,726	10,716
3	Mauricio-Rh*	81,20	15,30	12,72	90,87	1,98	23,99	13,73	21,76	12,424	10,327
4	Standard I	80,00	14,75	11,75	89,46	2,40	26,58	21,02	21,76	11,800	9,400
5	Tibor	75,20	15,70	13,20	91,35	1,90	21,85	13,38	20,89	11,806	9,930
6	Victor	76,80	15,95	13,43	91,48	1,92	22,26	13,17	19,81	12,250	10,310
7	Libero	74,00	15,20	12,79	91,60	1,81	21,78	13,81	18,82	11,248	9,461
8	Kontrola I-Rh*	73,20	15,00	12,20	90,38	2,20	22,87	20,67	19,40	10,980	8,928
9	Merak	64,00	15,95	13,56	92,17	1,79	20,75	13,17	16,49	10,208	8,677
10	Prestige-Rh*	82,00	16,15	13,84	92,73	1,71	19,75	13,00	13,68	13,243	11,347
11	Markus	78,80	15,70	13,13	91,25	1,97	23,38	13,38	20,06	12,372	10,350
12	Standard II	80,40	14,50	11,25	88,62	2,65	24,48	28,97	21,79	11,658	9,049
13	Elmo	57,60	15,30	12,82	91,55	1,88	23,20	13,73	17,78	8,813	7,382
14	Akku	80,00	15,20	12,85	92,23	1,75	21,78	13,82	14,34	12,160	10,280
15	Fabio	72,40	14,65	12,25	91,42	1,80	22,59	14,33	18,70	10,607	8,867
16	Kontrola II	56,40	14,30	11,99	91,58	1,71	21,47	14,68	18,39	8,065	6,762
17	Santino-Rh*	61,20	15,15	12,63	91,43	1,92	24,22	13,86	17,49	9,272	7,731
Prosek		73,25	15,40	12,82	91,20	1,98	22,94	15,31	18,95	11,291	9,395

* Rh je oznaka za sortu koja je tolerantna na rizoktoniju solani

Tabela 2: Rezultati sortnog mikroogleda šećerne repe u Temerinu, u 2008 godini (I rok vađenja, 22.VIII 2008)

Redni broj	Sorta	Prinos korena (t/ha)	Sadržaj šećera (%)	Iskorišćenje šećera u % na repu	Q gustog soka	Šećer u melasi u % na repu	K	Na	Alfa-amino N	Prinos polarizacionog šećera (t/ha)	Prinos kristalnog šećera (t/ha)
							mmol/100°S				
1	Remos	80,00	16,85	14,62	92,91	1,63	23,26	5,93	16,02	13,480	11,695
2	Esprit	86,80	15,45	13,45	92,84	1,40	20,65	6,47	18,58	13,411	11,677
3	Mauricio-Rh*	88,40	15,55	13,19	92,03	1,76	20,51	13,50	17,36	13,746	11,661
4	Standard I	94,40	15,50	13,27	92,32	1,63	25,29	6,45	17,61	14,632	12,523
5	Tibor	108,80	16,70	14,06	91,64	2,04	23,47	12,57	18,08	18,170	15,299
6	Victor	87,20	16,45	13,86	91,43	1,99	22,31	12,77	20,49	14,344	12,090
7	Libero	103,20	15,70	13,06	90,52	2,04	23,38	13,38	25,22	16,202	13,477
8	Kontrola I-Rh*	73,60	16,60	13,99	91,26	2,01	22,11	12,65	21,99	12,218	10,295
9	Merak	86,00	17,40	15,35	93,65	1,45	19,71	5,45	14,83	14,964	13,199
10	Prestige-Rh*	104,40	17,10	15,08	93,78	1,42	20,06	5,85	13,16	17,852	15,742
11	Markus	95,20	16,90	14,92	93,80	1,38	19,59	5,92	13,43	16,089	14,202
12	Standard II	92,80	15,60	13,12	91,78	1,88	22,76	13,46	16,92	14,477	12,179
13	Elmo	83,20	15,75	13,36	92,15	1,79	21,02	13,33	16,19	13,104	11,119
14	Akku	94,80	16,00	13,42	91,58	1,98	23,75	13,12	17,63	15,168	12,723
15	Fabio	82,00	16,50	14,13	92,63	1,77	20,06	12,73	14,36	13,530	11,588
16	Kontrola II	74,80	16,45	14,14	92,86	1,71	19,39	12,77	13,37	12,305	10,576
17	Santino-Rh*	75,20	16,80	14,76	93,52	1,44	20,42	5,95	14,52	12,634	11,100
Prosek		88,87	16,31	13,99	92,39	1,72	21,63	10,14	17,04	14,490	12,420

* Rh je oznaka za sortu koja je tolerantna na rizoktoniju solani

Diskusija

Ostvareni prinosi korena šećerne repe, na oba lokaliteta, u saglasnosti su sa rezultatima do kojih su došli Buttner i Mangold [3]. Naime, visokotolerantne sorte (Prestige, Tibor i druge) ostvarile su značajno više prinose korena, u odnosu na one sa nižim stepenom tolerancije (Kontrola II i Kontrola I).

U pogledu sadržaja šećera u repi u ispitivanoj godini, u ranom roku vađenja, vidljivo je da su sorte visokotolerantne na rizomaniju i rizoktoniju solani (Remos, Merak, Prestige i druge) ostvarile najviše vrednosti. Slične rezultate u ovom pokazatelju dobili su i Buddemeyer i Marlander [4].

Vrednosti ostalih pokazatelja tehnološkog kvaliteta šećerne repe (iskorišćenje, Q gustog soka, sadržaj šećera u melasi, sadržaj K, Na i alfa-amino azota) varirali su od zavisnosti od lokaliteta i sorte. Bolje vrednosti, napred pomenutih pokazatelja tehnološkog kvaliteta, utvrđene su na lokalitetu u Temerinu, u odnosu na lokalitet u Kuzminu. Naša pretpostavka je da je zemljište u Kuzminu bilo više zaraženo, napred pomenutim oboljenjima, odnosno sadržalo je više inokuluma. Najviša variranja, kod pomenutih pokazatelja tehnološkog kvaliteta, ustanovljena su kod sadržaja natrijuma, i to na lokalitetu u Kuzminu. Slična variranja kod pomenutih pokazatelja dobio je i Marlander [5].

Ostvareni prinos kristalnog šećera najviši je bio, na oba lokaliteta, kod sorte Prestige i iznosio je 11,347 t/ha odnosno 15,742 t/ha. Sorta Prestige je sa trostrukom tolerantnošću (cercospora, rizomanija i rizoktonija solani), što navodi na zaključak, da su naša zemljišta u visokom procentu zaražena na pomenuta oboljenja. Slične rezultate za ovaj pokazatelj, u agroekološkim uslovima Nemačke, dobio je i Koch [6].

Zaključak

Na osnovu izvedenih mikroogleda, na dva lokaliteta sa po sedamnaest sorti šećerne repe, utvrđeno je da su visokotolerantne sorte na najvažnija oboljenja ostvarile veoma visoke prinose korena i kristalnog šećera, kao i da su imale odličan tehnološki kvalitet.

Utvrđeni rezultati sortnih mikroogleda nesumljivo pokazuju da su naša zemljišta dosta zaražena napred navedenim oboljenjima.

Setvom visokotolerantnih sorti šećerne repe proizvođači će ostvariti veću ekonomsku dobit, a ekološka sredina će samim tim biti manje zagađena, dok će čovekovo zdravlje biti manje ugroženo.

Literatura

- [1].Radivojević, S., Obradović, S., Kabić, D., Došenović, I., Nešković, M.: Biološko-tehnološke karakteristike zastupljenih sorti u proizvodnji šećerne repe u 1998. godini, na zemljištu zaraženom rizomanijom, Hemijska industrija (Industrija šećera) 1-2, 1999, 62-66.
- [2].Wolf, I., Marlander, B.: Bedeutung der Sorte für die Leistung von Zuckerruben in Abhängigkeit von Standort, Region und Jahr, Zuckerindustrie 119, Nr. 8, 1994, s 671-678.
- [3].Buttner, G., Mangold, B.: Toleranc, Resistenz, Immunitat–Versuch einer Begriffsdefinition für Rizomania, Zuckerindustrie 123, Nr. 9, 1998, 694-701.
- [4].Buddemeyer, J., Marlander, B.: Integrierte Kontrolle der Spaten Rubenfaule (*Rhizoctonia solani*, Kuhn) in Zuckerruben-Einfluss von Anbaumassnahmen und Fruchtfolgegestaltung sowie Sortenwahl unter besonderer Berücksichtigung des Maises, Zuckerindustrie 129, Nr. 11, 2004, 799-809.
- [5].Marlander, B.: Zuckerrube, Optimierung von Anbauverfahren Zuchtungsfortschri, Sortenwahl, Stadthagen, 1991, 18-26.
- [6].Koch, G.: Genetisch–zuchterische Grundlagen des Ertragspotenzials von Zuckerruben, Zuckerindustrie 132, 2007, 43-49.



CURE KINETICS OF ALKYD BASED ON RICINOLEIC ACID STUDIED BY KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE METHOD

IZUČAVANJE KINETIKE UMREŽAVANJA ALKIDA NA BAZI RICINOLNE KISELINE PRIMENOM METODE KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE

Mirjana Jovičić, Radmila Radičević, Oskar Bera and Jelena Pavličević

University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia

¹*Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija, jovicic.mirjana@gmail.com*

Abstract

In the synthesis of coatings, curing is the most important stage because this reaction sets the final properties of the obtained film. Alkyd/melamine mixtures are very complex systems and their activation energies change depends on the conversion degree during the curing process. In this work, three alkyd resins based on ricinoleic acid, phthalic anhydride and glycerin, trimethylolpropane or ethoxylated pentaerythritol as polyol were prepared. Curing kinetics of synthesized alkyd resins with commercial melamine resin was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) under non-isothermal conditions. Kissinger-Akahira-Sunose isoconversional method was applied with three heating rates (5, 10 and 20 °C/min) in a scanning temperature range from 30 to 250 °C. The dependence of activation energy on the curing degree of resins mixture was observed for all the samples.

Key words: Alkyd/melamine resin, Cure kinetics, DSC, Kissinger-Akahira-Sunose isoconversional method

Izvod

Pri sintezi termoreaktivnih polimera reakcije umrežavanja su najznačajnije, jer određuju konačna svojstva polimera. Smeše alkid/melaminska smola su veoma složeni sistemi i vrednost njihovih energija aktivacije tokom umrežavanja zavisi od stepena konverzije. U ovom radu, sintetisane su tri alkidne smole iz ricinolne kiseline, anhidrida ftalne kiseline i različitih poliola (glicerina, trimetilolpropana i etoksilovanog pentaeritritola). Kinetika umrežavanja sintetisanih alkidnih smola sa komercijalnom melaminskom smolom je izučavana metodom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC) u neizotermnim uslovima. Korišćen je Kissinger-Akahira-Sunose model izokonverzije sa tri brzine zagrevanja (5, 10 i 20 °C/min) u temperaturnom intervalu od 30 do 250 °C. Dobijeni rezultati pokazuju da vrednost energije aktivacije zavisi od stepena umreženosti smeša smola.

Ključne reči: Alkid/melaminska smola, Kinetika umrežavanja, DSC, Kissinger-Akahira-Sunose model izokonverzije

Introduction

Alkyd resins are used as conventional binders in coatings. They are products of polycondensation reaction between polyols, polybasic acids or its anhydrides and fatty acid or oil. Alkyds are widely used in surface coating systems usually in combination with other resins, mainly with amino resins. The mixture of melamine-formaldehyde resins with suitable alkyd resin in surface coatings yields to better hardness and chemical resistance and also reduces

thermal curing times [1]. When the types of alkyd and melamine resin are defined, the optimization takes place by varying and testing different ratios of resins. The optimum resins ratio is influenced by the quantity of functional groups in both resins [2]. During the curing of alkyd/melamine resin mixtures reactions between free hydroxyl and carboxyl groups of alkyd and alkoxy groups of melamine resin are taken place [3-5].

In the synthesis of thermosets, curing is the most important stage because this reaction sets the final properties of the polymer [6]. It is necessary to study the extent of the curing and kinetic parameters. The characterization of the cure kinetics of thermoset materials is well established using a variety of techniques; such are differential thermal analysis (TMA) and differential scanning calorimetry (DSC). DSC technique has the advantage of being based on the relationship between the heat flow and the reaction rate of the resin curing process [7, 8]. Curing kinetic parameters of thermoset polymer can be obtained from isothermal or dynamic DSC data applying several different methods [9, 10]. Alkyd/melamine mixtures are very complex systems and their activation energies change depends on the conversion degree during the curing process. Isoconversional methods reveal changes in the curing kinetics throughout the process and they have been applied to the cure of epoxy, epoxy-amine, unsaturated polyester and resol resins using dynamic DSC measurements [11].

In this work, three alkyd resins of high hydroxyl numbers based on ricinoleic acid, phthalic anhydride and glycerin, trimethylolpropane or pentaerythritol ethoxylated as polyol were prepared. Curing kinetics of synthesized alkyd resins with hexamethoxymethylmelamine resin (weight ratio 70:30 based on dried resin mass) was investigated by differential scanning calorimetry under non-isothermal conditions. Kissinger-Akahira-Sunose isoconversional method was applied with three heating rates (5, 10 and 20 °C/min) in a scanning temperature range from 40 to 250 °C. That method was used because it is not necessary to have a prior knowledge of the reaction mechanism to quantify kinetic parameters.

Experimental

Materials

Three alkyd resins formulated to have ricinoleic acid content 30 wt. % were synthesized with following raw materials without further purification: glycerin, p.a., (99.5 %), produced by Merck; trimethylolpropane and ethoxylated pentaerythritol, obtained from Perstorp Specialty Chemicals AB, Sweden; phthalic anhydride produced by Henkel and ricinoleic acid (99 %), produced by Sigma Aldrich. The resins were prepared by esterification of alcohols (glycerin, trimethylolpropane or ethoxylated pentaerythritol) with phthalic anhydride and ricinoleic acid at 220 °C. Progress of the reaction was monitored by measuring the liberated water and checking the acid number of the reaction mixture using standard test method ASTM D 1639-90. The hydroxyl number of the alkyd was determined according to the ASTM E 1899-97. Three alkyds were synthesized: alkyd G based on glycerin with acid number = 2.1 (mg KOH/g) and hydroxyl number = 218.9 (mg KOH/g); alkyd TMP based on trimethylolpropane with acid number = 9.2 (mg KOH/g) and hydroxyl number = 241.8 (mg KOH/g); alkyd EP based on ethoxylated pentaerythritol with acid number = 4.4 (mg KOH/g) and hydroxyl number = 252.7 (mg KOH/g).

Hexamethoxymethylmelamine resin, produced by "Cytec Industries Inc." (NJ, USA), under commercial name "Cymel 303", was supplied in the liquid form as > 98 % non-volatile. The characteristics of the resin were: dynamic viscosity at 23 °C = 5000 mPas; density (20 °C) = 1.20 g/cm³; iodine color number = 1 maximum.

Preparation of the resin mixture

The alkyd resins and hexamethoxymethylmelamine resin were mixed at a weight ratio of 70:30 (based on dried mass) and homogenized at room temperature. The designations and the compositions of the samples are presented in Table 1.

Table 1 Designations and the compositions of the prepared resin mixtures

Number of mixtures	Type of alkyd	Alkyd/melamine resin ratio
1	Alkyd G	70/30
2	Alkyd TMP	70/30
3	Alkyd EP	70/30

DSC analysis

Non-isothermal curing kinetics was carried out by a model DSC Q20 TA Instruments. The sample (weight varied between 3 and 5 mg) was put into a hermetically sealed pan and, in order to get free of solvent, was placed in a vacuum oven at ambient temperature, before the sample was encapsulated. An empty crucible was used as a reference and the different heating rates were applied (5, 10 and 20 °C min⁻¹).

Curing Kinetics Methods

In DSC experiments, the conversion degree is defined by the ratio between the partial enthalpy and the total heat of reaction:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{partial}}}{\Delta H_{\text{total}}} \quad (1)$$

The isconversional methods are based on dynamic analysis by DSC. The equation of reaction rate, employed to study the kinetics curing of resin, can be expressed, in general as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot e^{-Ea/RT} f(\alpha) \quad (2)$$

where k_0 is the pre-exponential factor (s⁻¹), Ea is the activation energy (Jmol⁻¹), R is the universal gas constant (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹), t is the reaction time (s), T is the temperature of reaction (K) and α is the degree of curing. By introducing the heating rate $\beta = dT/dt$ (K s⁻¹) in eq. (2) one obtains:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 \cdot e^{-Ea/RT} f(\alpha) \quad (3)$$

In this way, the integral form of the rate equation can be expressed as:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} dt \quad (4)$$

Kissinger-Akahira-Sunose [12] isoconversional method was applied to calculate the kinetic parameters of resin mixtures curing from dynamic DSC curves. The Kissinger-Akahira-Sunose method is based on the following expression:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{R \cdot A}{Ea \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (5)$$

Therefore, if Kissinger's assumptions are correct, a plot of $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ (eq. 5) should be linear and the activation energy might be obtained from the slope ($-Ea/R$).

Results and discussion

Figure 1 shows the DSC curves for sample 1 with three heating rates (5, 10 and 20 °C/min). From presented curves it can be seen that a single broad peak is obtained in all experiments, like it was reported in the literature [13]. The heating rate has a great influence on

the curing process. Figure 2 shows the curves of curing conversion vs. temperature for sample 1. The application of the isoconversional methods requires the determination of the absolute temperature at which a fixed extent of reaction from the several DSC curves recorded at different heating rates. Obtained data were applied to isoconversional method of Kissinger-Akahira-Sunose to determine the kinetic parameters in curing process of resins mixture. The conversion range between 0.05 and 0.95 was investigated.

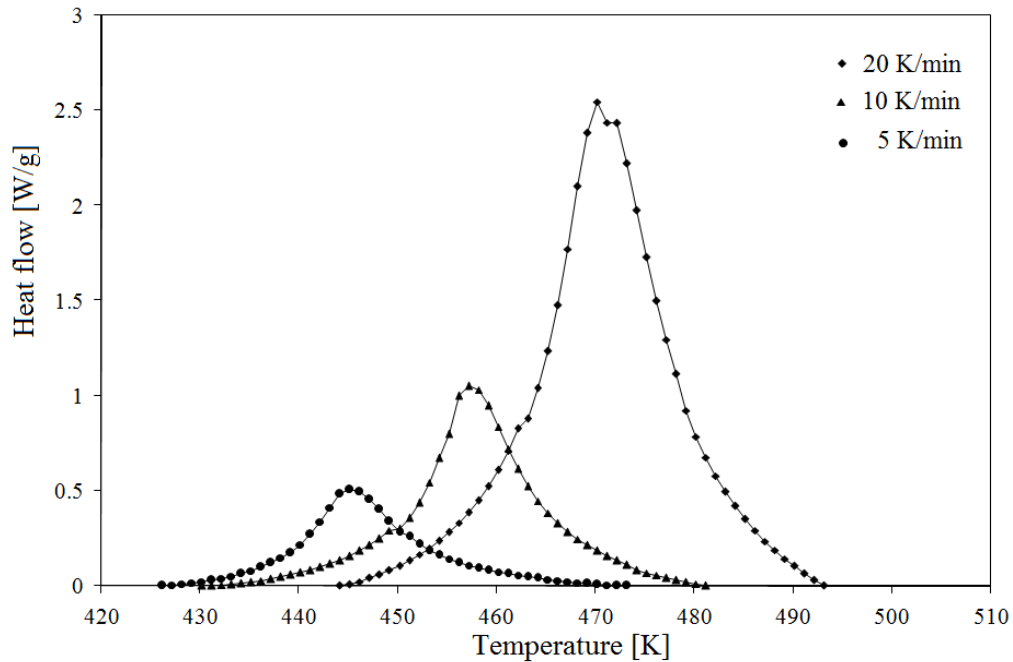


Figure 1. DSC curves of non-isothermal curing of sample 1

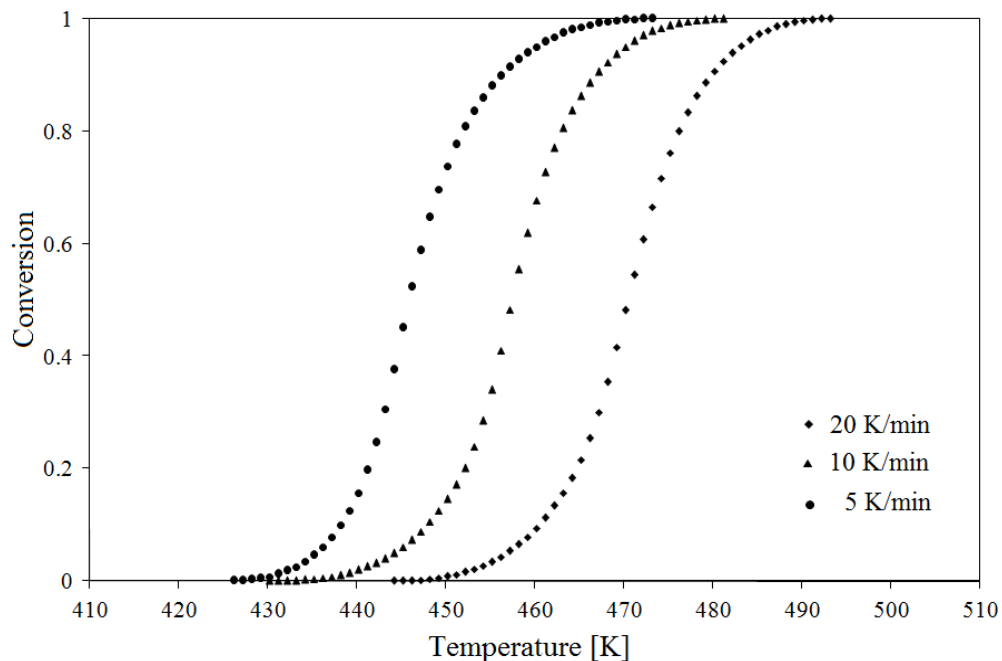


Figure 2. Curing degree vs. temperature of sample 1

Results calculated by this isoconversional method for sample 1 in the 5–95 % conversion range are shown in Figure 3. For constant α , the plot of $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$, (eq. 5), should be a straight line whose slope is the activation energy. Table 2 shows the results of the activation energy, E_a and the linear correlation coefficient, R^2 , for all samples. The correlation coefficients of the linear regression were very high, from 0.979 to 0.999. The activation energy has shown a significant

dependence on the apparent degree of curing. That is a typical characteristic of a curing process of thermoset resins. Mixture based on alkyd EP (sample 3) has lower values for E_a than those obtained from alkyd G (sample 1) and alkyd TMP (sample 2). Because of that sample 3 became cured at lower temperatures than samples 1 and sample 2. The reason for that observation is probably the highest content of hydroxyl groups in alkyd EP which serve as sites for crosslinking reactions with the melamine resin.

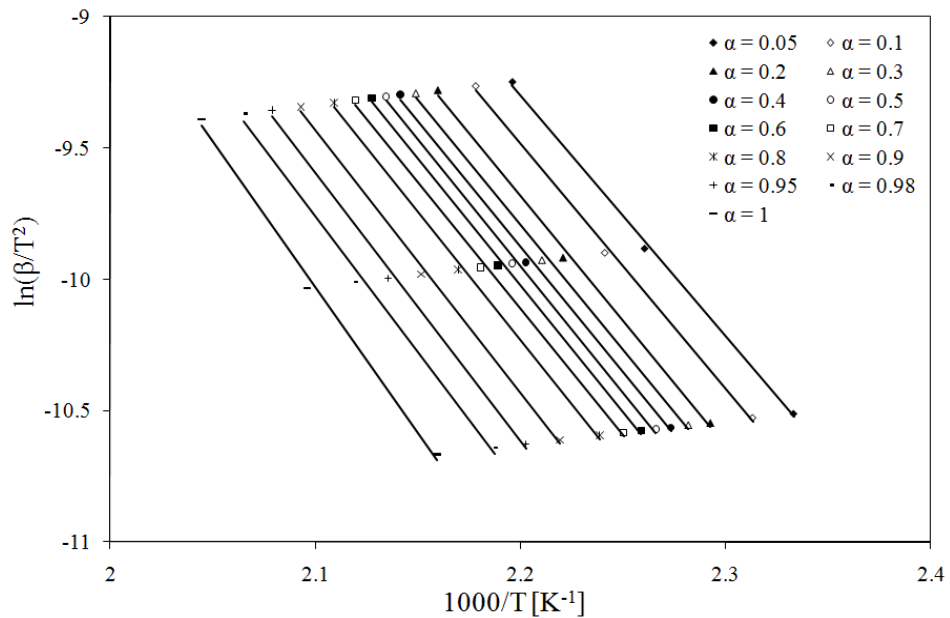


Figure 3. Isoconversional plot at various conversion degrees for sample 1 (Kissinger-Akahira-Sunose method)

Table 2 Kinetic parameters of samples curing at different conversion degrees determined by Kissinger-Akahira-Sunose method

α [%]	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2
5	98.75	0.990	76.50	0.999	56.63	0.979
10	96.37	0.995	77.82	0.998	55.75	0.986
20	92.12	0.999	79.19	0.997	54.60	0.993
30	91.40	0.999	79.39	0.998	54.29	0.996
40	90.83	0.999	79.69	0.998	54.39	0.998
50	90.61	0.999	79.92	0.998	54.60	0.998
60	90.81	0.999	80.15	0.999	54.62	0.999
70	91.97	0.999	80.46	0.998	55.13	0.999
80	94.61	0.998	82.22	0.998	56.25	0.998
90	99.36	0.997	83.36	0.998	58.45	0.997
95	104.16	0.996	85.21	0.997	60.97	0.994

Conclusions

Curing kinetics of synthesized alkyd resins with commercial hexamethoxymethylmelamine resin was investigated by differential scanning calorimetry under non-isothermal conditions. Kissinger-Akahira-Sunose isoconversional method was applied with three heating rates (5, 10 and 20 °C/min) in a scanning temperature range from 30 to 250 °C. Obtained results show the dependence of activation energy on the curing degree of resins mixture. The correlation coefficients of the linear regression were very high (from 0.979 to 0.999). Mixture based on alkyd EP (sample 3) has lower values for E_a than those obtained from alkyd G (sample 1) and alkyd TMP (sample 2). Because of that sample 3 became cured at lower temperatures than samples 1 and sample 2. The reason for that observation is probably the highest content of hydroxyl groups in alkyd EP which serve as sites for crosslinking reactions with the melamine resin.

Acknowledgements

This work is part of Project No. 45022 supported by the Ministry of Science and Technology Development of the Republic of Serbia.

References

- [1] Jordan J.I., *Encyclopedia of chemical processing and design*, Vol. 9, W.A. Cunningham, J.J. McKetta, Marcel Dekker, New York, 1976
- [2] Poth U., *Automotive coatings formulation*, Vincentz Network, 2008
- [3] Oldring, P.K.T., Hayward G., *A Manual for Resins for Surface Coatings*, Vol. 2, SITA Technology, UK, 1993
- [4] Blais, J.F., *Amino Resins*, Reinhold Publishing Corporation, NY, 1959
- [5] Taylor, C.J.A., Marks, S., *Paint Technology Manuals, Part 3: Convertible Coatings, Oil & Color Chemists Association*, Chapman and Hall, London, 1966
- [6] Perez J.M, Olier M., Alonso M.V., Rodriguez F., *Thermochim. Acta.* 2009, 487 39–42
- [7] Lu M.G., Shim M.J., Kim S.W., *Thermochim. Acta.* 1998, 323, 37–42
- [8] Alonso M.V., Olier M., Pérez J.M, Rodríguez F., Echeverría J., *Thermochim. Acta.* 2004, 419, 161–168
- [9] Alonso M.V., Olier M., Garcia J., Rodriguez F., Echeverria J., *J. Therm. Anal. Cal.* 2006, 86 797–802
- [10] Kortaberria T.G., Echeverria J.L, Mondragon I., *Thermochim. Acta.* 2008, 471, 80–85
- [11] Perez J.M., Olier M., Alonso M.V., Rodriguez F., *Thermochim. Acta.* 2009, 487, 39–42
- [12] Kissinger, H.F., *Anal. Chem.* 1957, 29, 1702-
- [13] Jovičić M., Radičević R., Budinski-Simendić J., *J. Therm. Anal. Cal.* 2008, 94, 143–150



EFFECT OF COMBUSTION AIR PREHEATING AND OXYGEN ENRICHMENT ON ENERGY EFFICIENCY OF METALLURGICAL FURNACES

UTICAJ PREDGRIJAVANJA I OBOGAĆIVANJA VAZDUHA POTREBNOG ZA SAGORIJEVANJE GORIVA NA ENERGETSKU EFIKASNOST METALURŠKIH PEĆI

Milisav Lalović, Žarko Radović, Nebojsa Tadić

University of Montenegro, Faculty of Metallurgy and Technology, Podgorica

Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica

lmilisav@ac.me; zarkor@ac.me; nebojsa@ac.me

Abstract

Fossil fuels contribute significantly to manufacturing cost, and in some industrial processes represent one of the largest expenses. Improvements in the overall energy efficiency is a high priority, especially for metallurgical processes. Improvements are possible with increasing of furnace (working) temperature and reaching a greater potential for overall heat transfer, that is using of wasted gas enthalpy to highly preheat the incoming oxygen-enriched combustion air. The results of those treatments are reduction of the fuel quantity and energy usage, increasing of flame temperature, but also reduction of heat losses and environmental pollution (corresponding CO₂ and NO_x emissions), while improving furnace productivity. The subject of this work is an analysis of liquid fuel combustion in a type of preheating furnace for heating still billets prior to hot rolling. The conditions of liquid fuel combustion were defined by changes in: values of excess air ratio ($\lambda=1,0-1,20$), temperature of preheated air (0 – 500 °C), oxygen content in the combustion air (21 – 30 % O₂) and the hot furnace gas inlet temperature (600 – 1100 °C). The results, presented in the form of graphs and tables, were obtained using an analytical method, combined by some experiments.

Key words: energy efficiency, air preheating, enriched combustion air, fuel economy

Izvod

Jedan od načina povećanja energetske efikasnosti metalurških peći, loženih fosilnim gorivima, je iskorišćenje toplote izlaznih pećnih gasova i obogaćivanje vazduha potrebnog za sagorijevanje. Rezultat tih mjera je porast temperature sagorijevanja goriva (temperature plamena), povećanje ekonomije goriva i proizvodnosti peći i smanjenje emisije pećnih gasova u okolinu. U ovom radu je data analiza procesa sagorijevanja tečnog goriva (mazuta), u uslovima rada kontinuirane peći za zagrijavanje čelika prije toplog valjanja, a težište te analize je ocjena uticaja iskorišćenja (rekuperacije) toplote izlaznih gasova i obogaćivanja vazduha kiseonikom, na: količinu vazduha potrebnog za sagorijevanje, temperaturu sagorijevanja, količinu i hemijski sastav produkata sagorijevanja i ekonomiju goriva. Uslovi sagorijevanja mazuta definisani su koeficijentom viska vazduha (1,0 – 1,20), temperaturom predgrijavanja vazduha potrebnog za sagorijevanje goriva (0 – 500 °C), temperaturom izlaznih gasova (600 – 1200 °C) i stepenom obogaćenosti vazduha kiseonikom (21 – 30 % O₂), pri stalnoj vrijednosti donje toplotne moći goriva. Za određivanje promjena vrijednosti navedenih veličina, korišćena je klasična analitička metoda proračuna, kombinovana sa eksperimentima. Rezultati su dati u obliku grafikona i tabela.

Ključne riječi: ekonomija goriva, predgrijavanje vazduha, obogaćenost vazduha, energetska (toplotna) efikasnost

Uvod

Cilj izučavanja toplotnih procesa u metalurškim pećima za zagrijavanje, između ostalog, je definisanje uslova i određivanje osnovnih veličina koje utiču na proces razmjene toplote, na ravnomjernost zagrijavanja, na specifičnu potrošnju i ekonomiju goriva i na smanjenje emisije i štetnog uticaja izlaznih (pećnih) gasova na okolinu. Povećanje efikasnosti toplotne razmjene i ekonomije goriva, tj. uštede goriva kao izvora toplotne energije u radnom prostoru peći, i porast produktivnosti peći, može se postići intenziviranjem toplotnog toka od pećne atmosfere na zagrijavani metal, povećanim udjelom zračenja plamena i atmosfere peći u ukupnoj razmjeni toplote i porastom temperaturnog potencijala goriva i vazduha potrebnog za sagorijevanje [1-3]. Iskorišćenje toplote izlaznih pećnih gasova (rekuperacija toplote) i povećanje sadržaja kiseonika u vazduhu potrebnom za sagorijevanje (obogaćivanje vazduha), dva su osnovna, ali ne i jedina, načina za postizanje definisanog nivoa intenzifikacije toplotnih procesa, tj. za obezbjeđenje potrebnog stepena *utilizacije* toplote [4,5].

Intenzifikacija toplotne razmjene u procesnom (radnom) prostoru peći za zagrijavanje može se obezbijediti odgovarajućom promjenom uslova sagorijevanja goriva, što dovodi do porasta temperature sagorijevanja (temperature plamena), koja odgovara toplotnom stanju produkata sagorijevanja na kraju procesa sagorijevanja. Ta temperatura određuje ukupni temperaturni nivo u radnom prostoru peći, a njena vrijednost zavisi od većeg broja uticajnih veličina, od kojih su najvažnije sastav, kvalitet i uslovi sagorijevanja goriva. Obogaćivanje vazduha kiseonikom, podrazumijeva smanjenje relativnog sadržaja azota u pećnoj atmosferi, što rezultira povećanjem udjela zračenja u ukupnoj razmjeni toplote [6].

Ekonomija goriva, kao i ušteda goriva, mogu se označiti kao mjere smanjenja potrošnje goriva u uslovima rada peći sa predgrijanim vazduhom, u poređenju sa radom bez predgrijavanja vazduha. Ekonomija goriva zavisi od zapremine vazduha potrebnog za sagorijevanje, zapremine nastalih produkata sagorijevanja, temperature predgrijavanja vazduha, temperature sagorijevanja goriva i temperature izlaznih gasova. Kod određivanja vrijednosti ekonomije goriva, treba uzeti u obzir i obogaćenost vazduha, tj. sadržaj kiseonika u vazduhu potrebnom za sagorijevanje.

Kod izučavanja toplotnih procesa u radnom prostoru peći loženih tečnim gorivom, značajne su promjene u hemijskom sastavu produkata sagorijevanja, tj. u sastavu izlaznih pećnih gasova. Obogaćivanjem vazduha kiseonikom mijenja se oksidaciona sposobnost atmosfere peći, koja je određena sadržajem gasova O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 i sadržajem N_2 , odnosno oksida azota (NO_x). Sadržaj ovih gasova važan je i sa stanovišta njihovog uticaja na životnu sredinu [7-10].

Osnove proračuna i eksperimenti

Prikazani rezultati dobijeni su računskim putem, a kao polazne veličine za proračune, korišćeni su i neki eksperimentalni podaci. Praćen je proces zagrijavanja čeličnih gredica i analiziran uticaj uslova sagorijevanja goriva na toplotne procese u peći kontinuiranog dejstva, koja se koristi za zagrijavanje čeličnih gredica prije plastične deformacije. Analizirani su uslovi sagorijevanja mazuta, čije su osnovne karakteristike hemijski sastav i donja toplotna moć. Praćene su promjene temperature produkata sagorijevanja na izlazu iz peći, kao i promjene u sastavu gasovitih produkata sagorijevanja u dimnom kanalu ispred i iza rekuperatora.

Hemijski sastav produkata sagorijevanja određivan je eksperimentalno (gasna analiza) i računski. Mjerna oprema za određivanje hemijskog sastava gasova sastoji se od sonde, grubog filtera, hladnjaka, vakuum pumpe, razdjelnika gasova, membranskog filtera, regulatora protoka i analizatora. Za eksperimentalno (kontinuirano i periodično) određivanje temperature gasova u peći i u dimnom kanalu, korišćene su posebne izvedbe pirometara.

Stepen predgrijavanja vazduha potrebnog za sagorijevanje goriva zavisi od većeg broja toplotnih i tehnoloških parametara. Kod kontinuiranih peći za zagrijavanje čeličnih tijela prije tople prerade, temperatura vazduha iznosi 100 – 500 °C, a stepen obogaćenosti vazduha, tj. sadržajem kiseonika u vazduhu za sagorijevanje, a kreće se u intervalu 21 – 30 % O_2 .

Temperatura sagorijevanja, u datim uslovima, može se odrediti kao funkcija većeg broja uticajnih veličina, kao što su kvalitet goriva, temperatura predgrijavanja vazduha, stepen obogaćenosti vazduha kiseonikom, koeficijent viška vazduha, potrošnja vazduha, zapremina produkata sagorijevanja po jedinici mase goriva, entalpija vazduha i produkata sagorijevanja itd. Predgrijavanjem i obogaćivanjem vazduha potrebnog za sagorijevanje goriva postiže se porast temperature sagorijevanja, a time i porast temperature pećne atmosfere i energetske nivo procesnog prostora peći. Za gorivo datog sastava, temperatura sagorijevanja može se opisati sledećom zavisnošću:

$$t_s = f(Q_d^r, t_v, \nu(O_2), \lambda, V_{o(v)}, R', c_{p(ps)}) \quad (1)$$

Za određivanje promjene temperature sagorijevanja (t_s , °C), koristi se sledeći izraz:

$$t_s = \frac{Q_d^r + Q_f^v - q_g}{R' \cdot c_{p(ps)}} \quad (2)$$

gdje je: Q_d^r - donja toplotna moć mazuta;

Q_f^v - toplotni sadržaj predgrijanog vazduha;

q_g - gubici toplote u procesu sagorijevanja;

R' - stvarna zapremina produkata sagorijevanja po 1 kg goriva;

$c_{p(ps)}$ - specifični toplotni kapacitet produkata sagorijevanja, pri t_s .

Toplotni gubici u procesu zagrijavanja, nastaju kao posledica više uticajnih parametara, a usvojeni su (najčešće) na nivou do 5 % od ukupnog dovoda toplote.

Toplotni sadržaj (entalpija) predgrijanog vazduha, svedena na jedinicu mase tečnog goriva, može se odrediti primjenom izraza:

$$Q_f^v = L_{s(v)} t_v c_{p(v)} \quad (3)$$

gdje je: $L_{s(v)}$ - stvarna zapremina vazduha po 1 kg goriva, pri normalnim uslovima);

t_v - temperatura predgrijavanja vazduha;

$c_{p(v)}$ - specifični toplotni kapacitet vazduha, pri t_v .

Jedan od načina poboljšanja toplotnog rada peći, a time i porasta energetske efikasnosti procesa, je povećanje vrijednosti *ekonomije goriva*, koja se može definisati kao funkcija stepena rekuperacije toplote i odnosa entalpije produkata sagorijevanja u radnom prostoru peći i na izlazu iz peći. Ekonomija goriva može da se odredi sledećom relacijom:

$$P = \eta \frac{\frac{i_2}{i_1}}{1 - \frac{i_v}{i_2}} 100 \quad (4)$$

gdje je: η - stepen rekuperacije;

i_1, i_2 - entalpija produkata sagorijevanja u radnom prostoru i na izlazu peći, posebno;

i_v - entalpija vazduha kao funkcija temperature predgrijavanja.

Protok vazduha potrebnog za sagorijevanje ($V_{o(v)}$) i protok produkata sagorijevanja ($V_{o(d)}$), kao funkcije uslova sagorijevanja, određuju se na osnovu rezultata toplotnog bilansa peći i razmjenjivača toplote (rekuperatora).

Rezultati i diskusija

Proračun procesa sagorijevanja tečnog goriva imao je za cilj određivanje uticaja primjene predgrijanog i obogaćenog vazduha za sagorijevanje, na osnovne veličine koje određuju uslove sagorijevanja goriva, a koje određuju energetske efikasnost peći. Uslovi sagorijevanja goriva

određeni su koeficijentom viška vazduha, temepraturom predgrijavanja i sadržajem kiseonika u vazduhu, tj. stepenom obogaćenosti vazduha. Promjene tih osnovnih veličina utiču na promjene: vrijednosti stvarnih količina vazduha i produkata sagorijevanja, sastava pećne atmosfere, temperature sagorijevanja i ekonomije goriva. Zbog toga se, od većeg broja uticajnih veličina, u ovom radu analiziraju promjene potrošnje vazduha potrebnog za sagorijevanje ($V_{o(v)}$), količine produkata sagorijevanja ($V_{o(ps)}$), sadržaja kiseonika i azota ($r(O_2)$ i $r(N_2)$) u produktima sagorijevanja, temperature sagorijevanja (t_s) i ekonomije goriva (P).

Rezultati proračuna, tj. određivanja promjene vrijednosti osnovnih uticajnih veličina procesa sagorijevanja prikazani su tabelarno i grafički, u *tabelama 1-2* i na *slikama 1-12*.

Karakteristike tečnog goriva (mazuta), tj. hemijski sastav (elementarna analiza) i donja toplotna moć, date su u *tabeli 1*. Hemijski sastav produkata sagorijevanja, dat kao gasna analiza, određivan je eksperimentalno i računski. Mjerenja su vršena na tri mjerna mjesta u dimnom kanalu, a u *tabeli 2* su prikazane srednje vrijednosti većeg broja mjerenja, koje odgovaraju navedenim uslovima sagorijevanja goriva.

Tabela 1. Osnovne karakteristike goriva

Hemijski sastav i toplotna moć mazuta
Radna masa (% _{mas}): 84,719 % C; 12,375 % H; 1,541 % S; 0,517 % O; 0,219 % N; 0,029 % A; 0,60 % W; (A – pepeo; W – vlaga)
Donja toplotna moć radne mase: $Q_d^r = 41560,916 \text{ kJ/kg}$

*Tabela 2. Rezultati određivanja hemijskog sastava produkata sagorijevanja (vol %_m)
 (Uslovi sagorijevanja su opisani vrijednostima koeficijenta viška vazduha (λ)
 i sadržajem kiseonika u vazduhu ($v(O_2)$))*

- $\lambda = 1,0$; $v(O_2) = 21 \%$: 14,488 % CO ₂ ; 10,626 % H ₂ O; 0,081 % SO ₂ ; 74,850 % N ₂
- $\lambda = 1,10$; $v(O_2) = 26 \%$: 16,2 % CO ₂ ; 11,881 % H ₂ O; 0,041 % SO ₂ ; 2,22 % O ₂ ; 69,654 % N ₂

Potrošnja vazduha (potrebna zapremina vazduha po jedinici mase goriva, L), kao funkcija stepena obogaćenosti vazduha kiseonikom i koeficijenta viška vazduha, data je na *slici 1*, a zapremina produkata sagorijevanja (R) na *slici 2*.

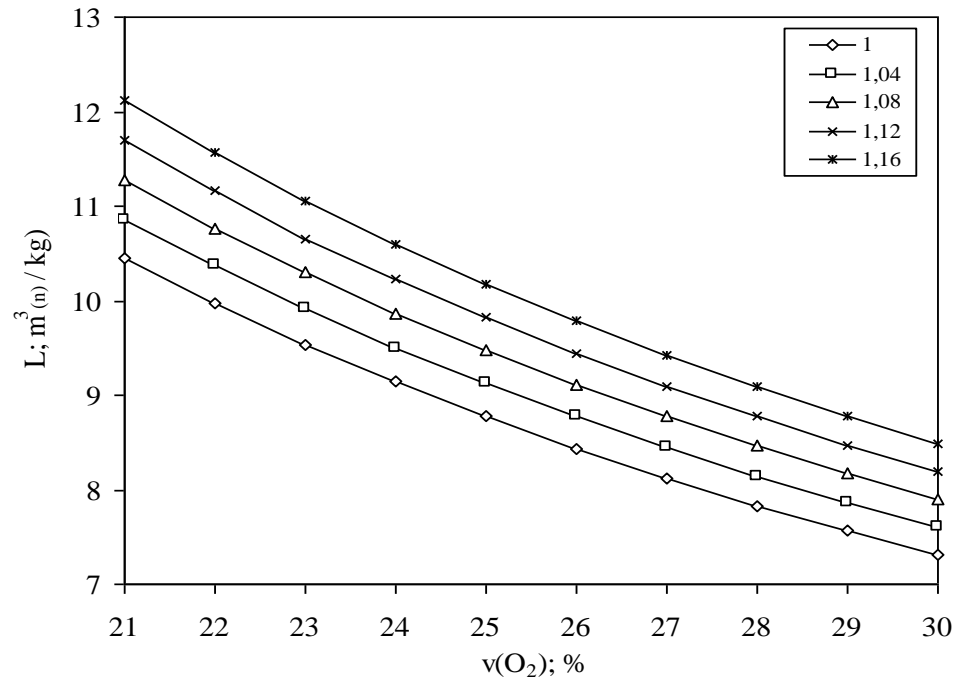
Promjene vrijednosti zapreminskog protoka vazduha potrebnog za sagorijevanje ($V_{o(v)}$), sa promjenom temperature izlaznih pećnih gasova ($t_{d(iz)}$) prikazane su na *slici 3*, a promjene protoka produkata sagorijevanja mogu se pratiti tokom krivih na *slici 4*. Promjene protoka su analizirane u uslovima sagorijevanja, opisanim vrijednošću koeficijenta viška vazduha 1,16 i sadržajem kiseonika u vazduhu (neobogaćen vazduh) 21 %.

Temperatura sagorijevanja (t_s), u različitim uslovima sagorijevanja, definiše se kao funkcija dvije veličine koje karakterišu uslove sagorijevanja goriva. Promjene t_s u zavisnosti od temperature predgrijavanja vazduha (t_v), prikazane su na *slici 5*, a na *slici 6*, date su promjene t_s zavisno od stepena obogaćenosti vazduha potrebnog za sagorijevanje ($v(O_2)$).

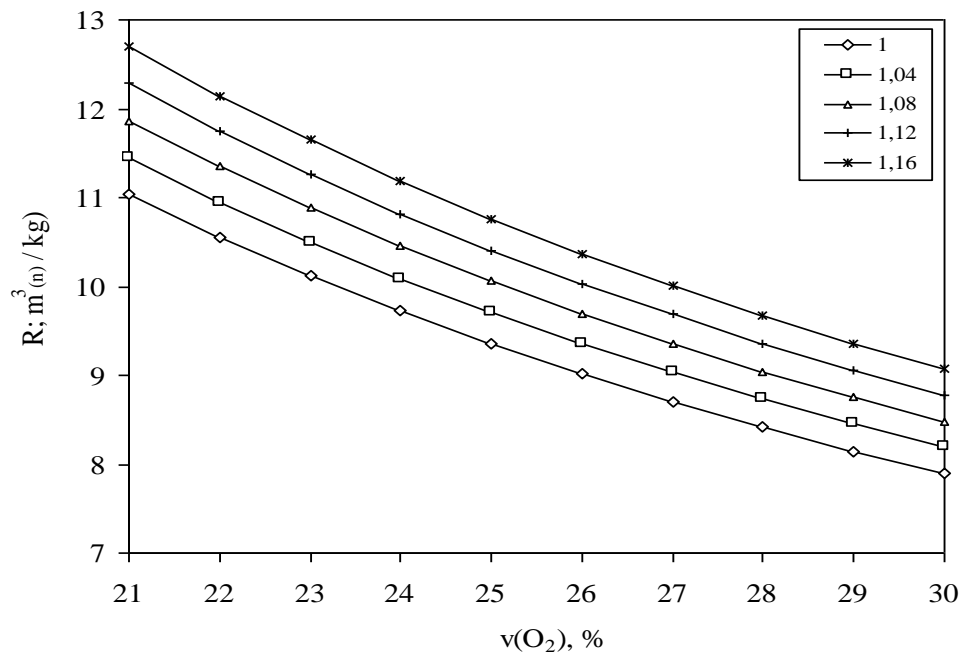
Zavisnost ekonomije goriva (P) od stepena predgrijavanja vazduha, tj. od temperature predgrijavanja vazduha (t_v), data je na *slici 7* (pri $v(O_2) = 21 \%$ i $t_{d(iz)} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$), a promjene vrijednosti ekonomije goriva sa promjenama sadržaja O_2 u vazduhu (stepen obogaćenosti vazduha), na *slici 8* (pri $\lambda = 1,00$ i $t_{d(iz)} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$). Temperatura sagorijevanja i ekonomija goriva određivane su i kao funkcije koeficijenta viška vazduha (λ : 1; 1,04; 1,08; 1,12; 1,16; 1,20).

Uticaj uslova sagorijevanja goriva na sastav pećne atmosfere, tj. na sadržaj kiseonika i azota u izlaznim pećnim gasovima, može se analizirati praćenjem toka krivih na *slikama 9 i 10*.

U cilju potpunije analize međuzavisnosti osnovnih veličina procesa sagorijevanja goriva, na *slikama 11 i 12* prikazane su grafičke zavisnosti u obliku 3D grafikona. Promjene vrijednosti temperature sagorijevanja goriva, zavisno od promjene temperature predgrijavanja i stepena obogaćenosti vazduha potrebnog za sagorijevanje goriva, prikazane su na *slici 11*, a promjene ekonomije goriva na *slici 12*. Sve date grafičke zavisnosti opisuju uticaj uslova sagorijevanja na promjenu veličina koje određuju energetska efikasnost peći.

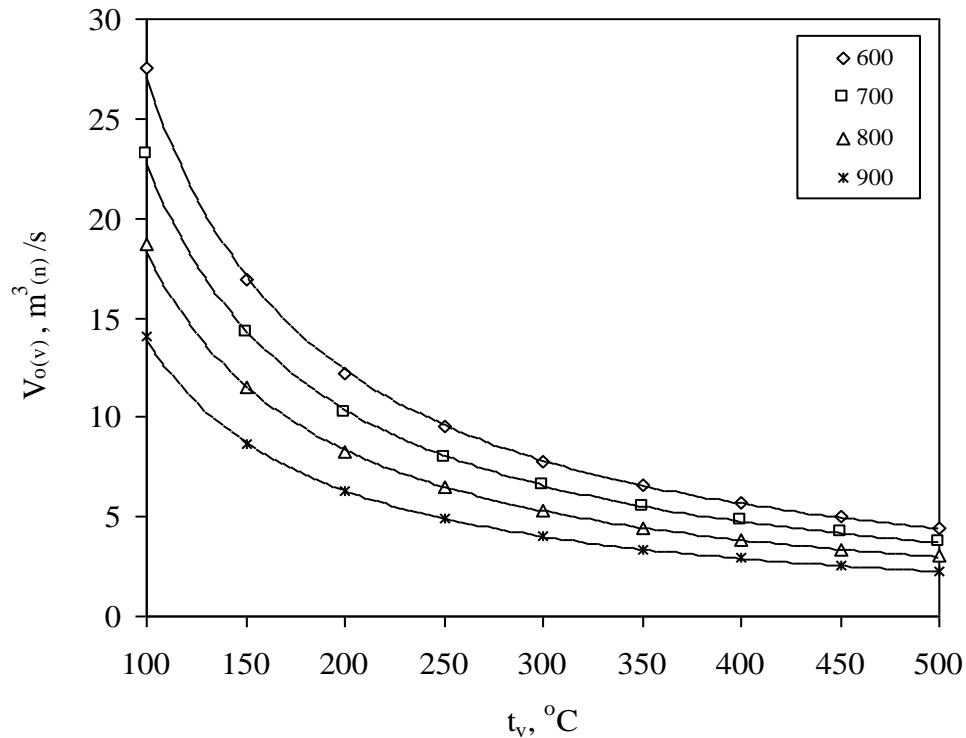


Sl. 1. Potrebna količina vazduha (L), kao funkcija stepena obogaćenosti vazduha i koeficijenta viška vazduha ($\lambda = 1; 1,04; 1,08; 1,12; 1,16$)

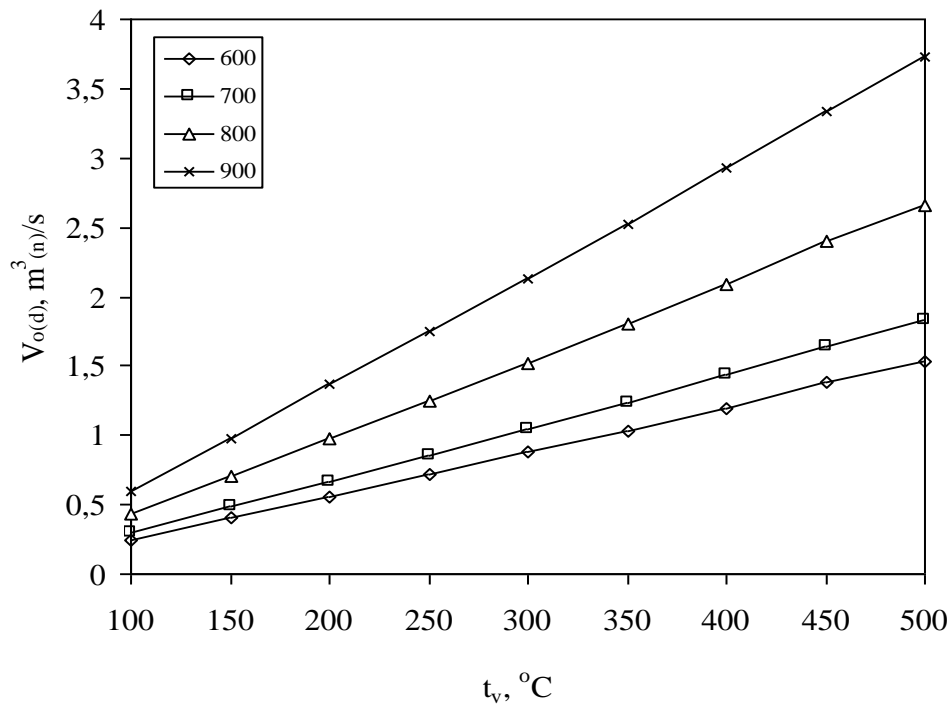


Sl. 2. Količina (zapremina) produkata sagorijevanja (R), kao funkcija stepena obogaćenosti vazduha i koeficijenta viška vazduha ($\lambda = 1; 1,04; 1,08; 1,12; 1,16$)

Obogaćivanjem vazduha potrebnog za sagorijevanje goriva smanjuje se potrebna količina vazduha (L), a time i količina produkata sagorijevanja (R). Zapreminski protok vazduha ($V_{o(v)}$) se, na taj način, smanjuje, a protok izlaznih produkata sagorijevanja ($V_{o(v)}$) povećava, što značajno utiče na temperaturu sagorijevanja i sastav nastalih gasova, tj na sadržaj O_2 i N_2 u njima.

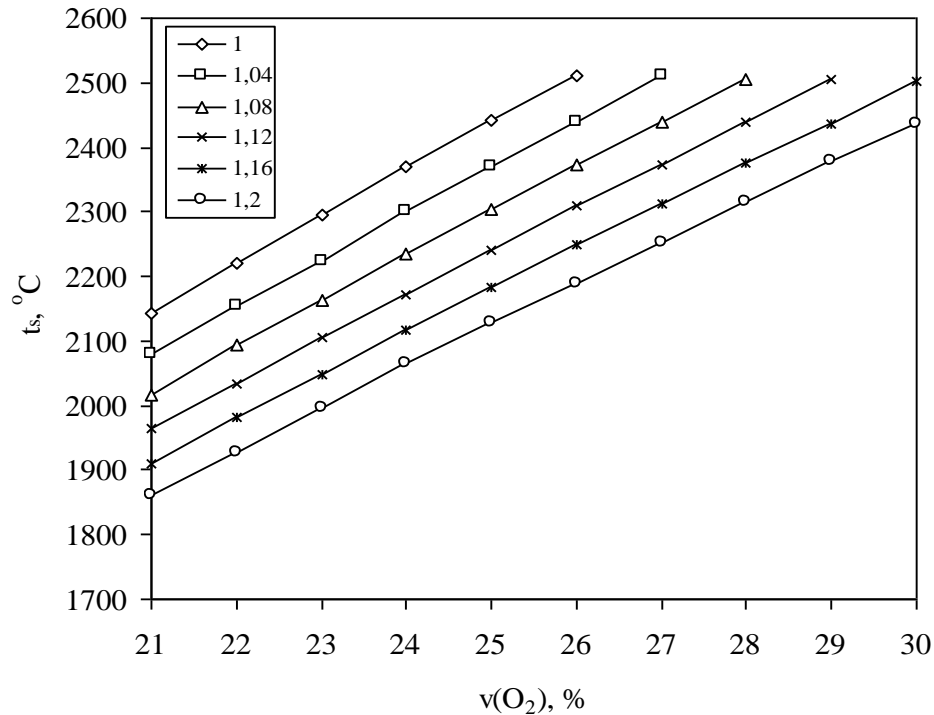


Sl. 3. Protok vazduha ($V_{o(v)}$), kao funkcija temperature predgrijavanja vazduha i temperature izlaznih gasova ($t_{d(iz)}$: 600 $^{\circ}C$; 700 $^{\circ}C$; 800 $^{\circ}C$; 900 $^{\circ}C$)

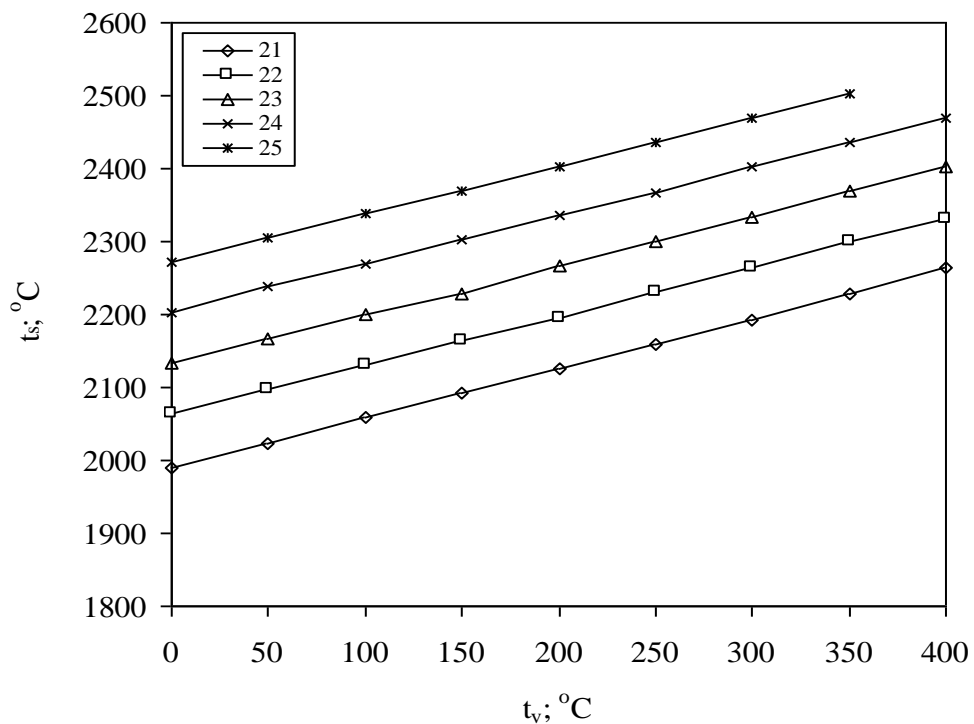


Sl. 4. Protok izlaznih gasova ($V_{o(d)}$), kao funkcija temperature predgrijavanja vazduha i temperature izlaznih gasova ($t_{d(iz)}$: 600 $^{\circ}C$; 700 $^{\circ}C$; 800 $^{\circ}C$; 900 $^{\circ}C$)

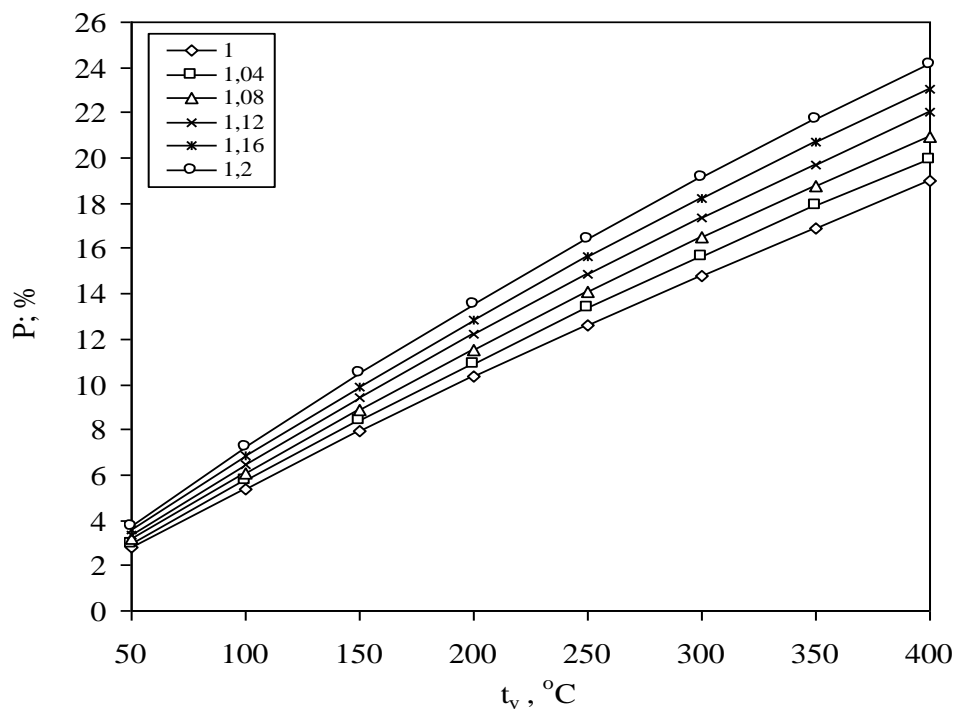
Praćenjem toka krivih na slikama 5 i 6, može se zaključiti da je rast temperature sagorijevanja u direktnoj zavisnosti sa rastom temperature predgrijavanja i stepena obogaćenosti vazduha kiseonikom. Dovođenjem predgrijanog vazduha, povećava se toplotni sadržaj gorljive smješe i raste temperature sistema. Povećanjem sadržaja kiseonika u vazduhu potrebnom za sagorijevanje goriva, smanjuje se potrošnja vazduha i nastaje manja količina gasovitih produkata sagorijevanja, što rezultira zagrijavanjem sistema, tj. porastom temperature sagorijevanja.



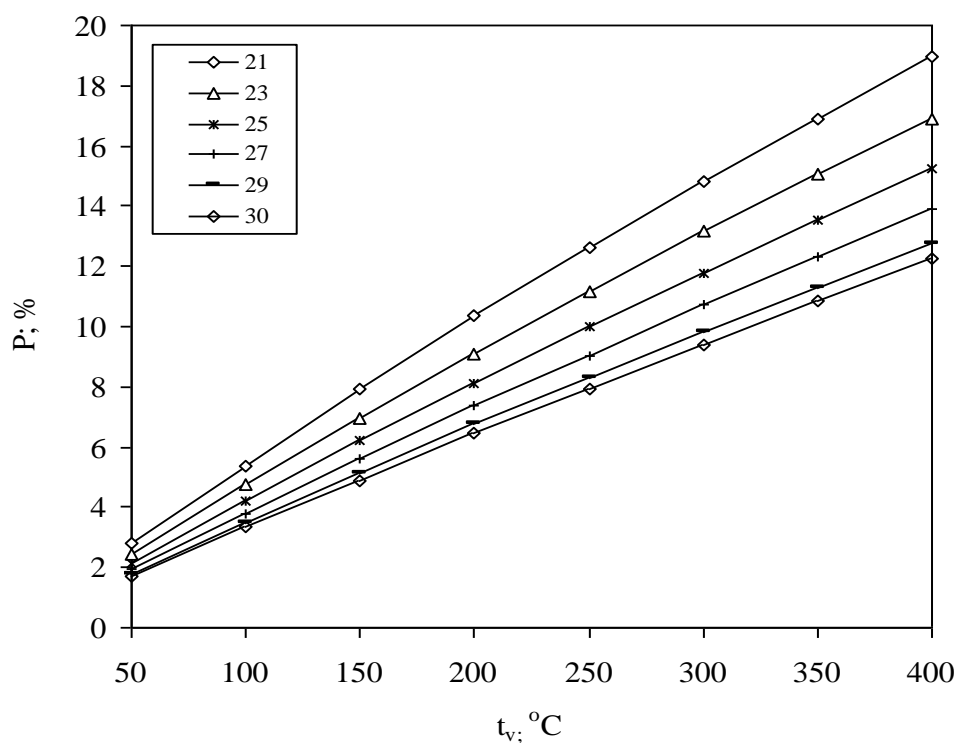
Sl. 5. Temperatura sagorijevanja goriva (t_s) kao funkcija stepena obogaćenosti vazduha i koeficijenta viška vazduha (λ : 1; 1,04; 1,08; 1,12; 1,16; 1,20)



Sl. 6. Temperatura sagorijevanja goriva (t_s) kao funkcija temperature predgrijavanja vazduha i koeficijenta viška vazduha (λ : 1; 1,04; 1,08; 1,12; 1,16; 1,20)

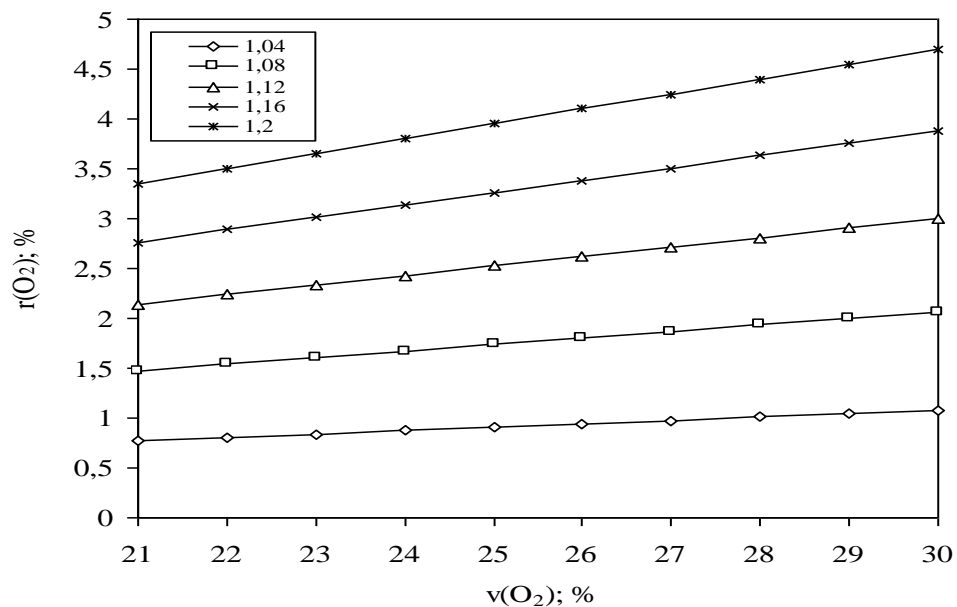


Sl. 7. Ekonomija goriva kao funkcija temperature predgrijavanja vazduha i koeficijenta viška vazduha (λ : 1; 1,04; 1,08; 1,12; 1,16; 1,20)

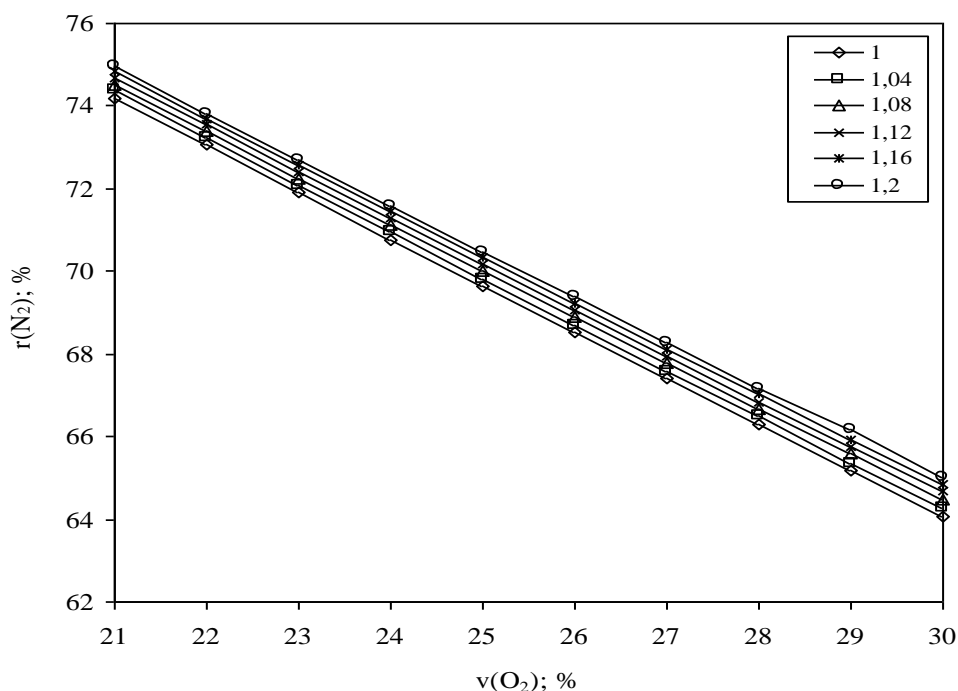


Sl. 8. Ekonomija goriva kao funkcija temperature predgrijavanja vazduha i stepena obogaćenosti vazduha kiseonikom (21 %; 23 %; 25 %; 27 %; 29 %; 30 %)

Povećanje ekonomije goriva, uslovljeno predgrijavanjem vazduha, rezultat je smanjenja količine produkata sagorijevanja i smanjene potrošnje goriva, dok se smanjenje vrijednosti ekonomije goriva sa povećanjem sadržaja kiseonika u vazduhu (porast stepena obogaćenosti vazduha) i povećanjem vrijednosti koeficijenta viška vazduha, objašnjava smanjenjem potrebne količine vazduha i povećanjem vrijednosti imenioca razlomka u izrazu (4).



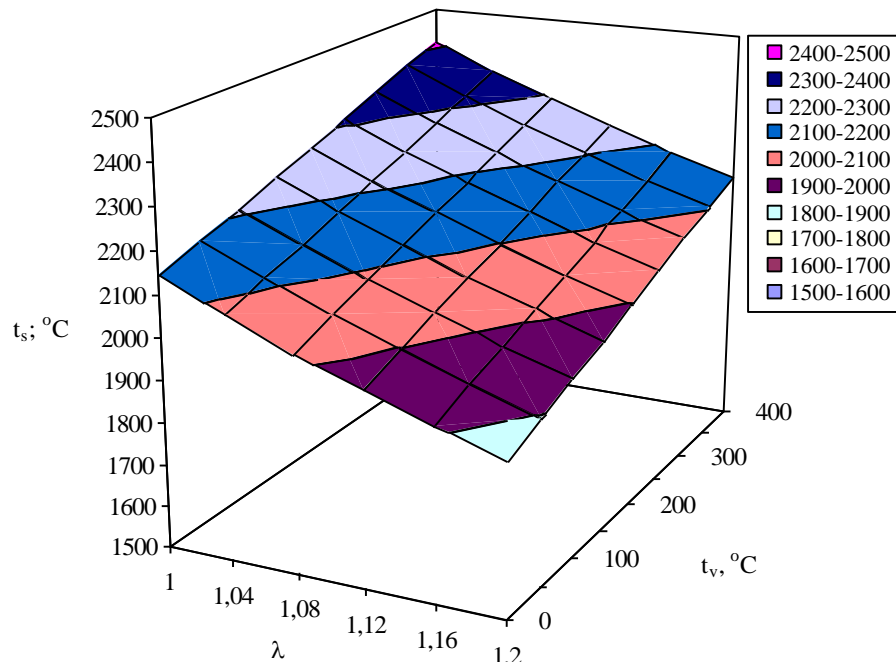
Sl. 9. Sadržaj kiseonika u izlaznim gasovima kao funkcija stepena obogaćenosti vazduha kiseonikom i koeficijenta viška vazduha (λ : 1,04; 1,08; 1,12; 1,16; 1,20)



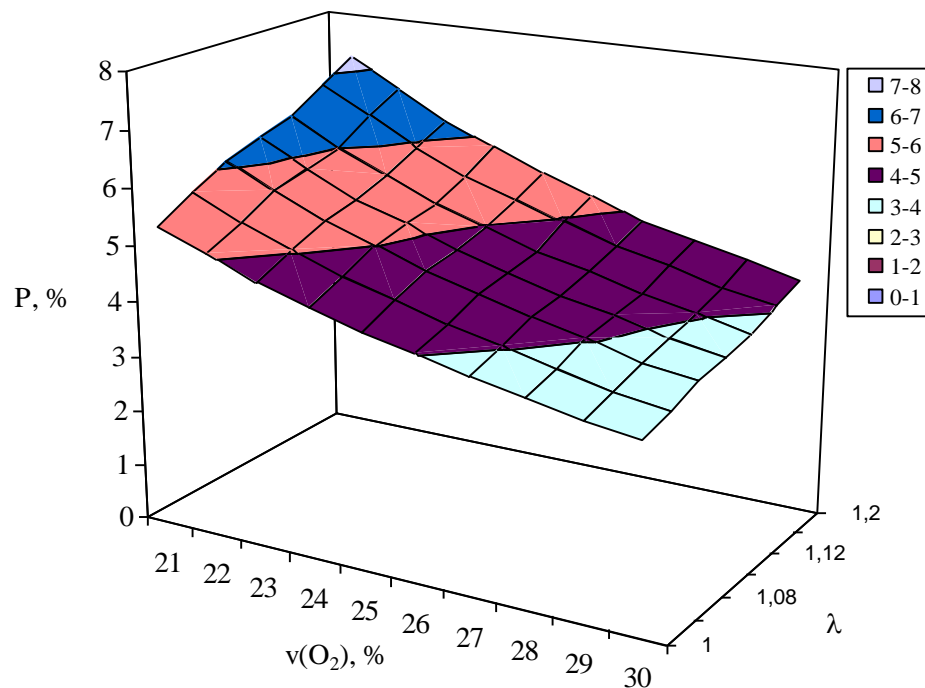
Sl. 10. Sadržaj azota u izlaznim gasovima kao funkcija stepena obogaćenosti vazduha kiseonikom i koeficijenta viška vazduha (λ : 1,04; 1,08; 1,12; 1,16; 1,20)

Obogaćivanjem vazduha kiseonikom, povećava se relativni sadržaj kiseonika u produktima sagorijevanja ($r(O_2)$), tako da se povećava oksidativna sposobnost pećnih gasova u peći i u okolini peći. Međutim, povećanje sadržaja kiseonika u vazduhu za sagorijevanje, utiče na smanjenje sadržaja azota, što rezultira smanjenjem sadržaja azota i azotnih oksida u pećnim gasovima ($r(N_2)$). Na taj način se povećava udio radijacije u procesu prenosa toplote u radnom prostoru peći i smanjuje emisija gasova staklene bašte.

Zbirni uticaj temperature predgrijavanja i koeficijenta viška vazduha na temperaturu sagorijevanja, prikazan je na *slici 11*, a promjene vrijednosti ekonomije goriva, sa promjenama sadržaja kiseonika u vazduhu potrebnom za sagorijevanje i koeficijenta viška vazduha, mogu se pratiti analizom grafikona datog na *slici 12*.



Sl. 11. 3D grafikon zavisnosti temperature sagorijevanja od temperature predgrijavanja vazduha i koefijenta viška vazduha



Sl. 12. 3D grafikon zavisnosti ekonomije goriva od stepena obogaćenosti vazduha kiseonikom i koefijenta viška vazduha

Zaključci

Predgrijavanjem vazduha potrebnog za sagorijevanje goriva, povećava se toplotni sadržaj vazduha i ukupni dovod toplote u radni prostor, što rezultira porastom temperature sagorijevanja i radne temperature peći, pri svim vrijednostima koeficijenta viška vazduha.

Obogaćivanjem vazduha, tj. povećanjem (relativnog) sadržaja kiseonika u vazduhu smanjuje se količina vazduha potrebnog za sagorijevanje jedinice mase goriva, nastaje manje produkata sagorijevanja po jedinici mase goriva, povećava se sadržaj kiseonika, a smanjuje udio azota u produktima sagorijevanja. Kao rezultat ove zavisnosti, raste temperatura sagorijevanja i temperatura atmosfere peći.

Ekonomija goriva (P , %) je, prevashodno, funkcija temperature predgrijavanja vazduha i određuje uticaj predgrijavanja vazduha na potrošnju goriva. Uticaj stepena obogaćenja vazduha na ekonomiju goriva izučava se, posebno, u zavisnosti od zapremine vazduha za sagorijevanje jedinice mase goriva u datim uslovima i odnosa enalpija vazduha i gasova u zoni sagorijevanja i na izlazu iz radnog prostora peći.

Analizom promjena vrijednosti ekonomije goriva sa promjenom temperature vazduha i koeficijenta viška vazduha, uočava se značaj stepena predgrijavanja na toplotni efekat i na ekonomiju (i uštedu) goriva, kao osnovnog izvora energije. Povećanjem sadržaja kiseonika u vazduhu, smanjuje se potrebna količina vazduha, što dovodi do smanjenja ekonomije goriva. Smanjenje količine produkata sagorijevanja, uzrokovano obogaćivanjem vazduha potrebnog za sagorijevanje, dovodi do porasta temperature sagorijevanja.

Porast temperature atmosfere peći i smanjenje količine nastalih produkata sagorijevanja pozitivno utiču na porast toplotnog potencijala gorljive smješe i pećne atmosfere, što rezultira intenzifikacijom toplotnih procesa i porastom ekonomije goriva. Na taj način se povećava energetska efikasnost pećnog agregata.

Povećanjem stepena obogaćenja vazduha kiseonikom, povećava se sadržaj kiseonika u produktima sagorijevanja i raste oksidativna sposobnost pećne atmosfere. Zadani karakter pećne atmosfere, zajedno sa definisanim temperaturnim i toplotnim režimom rada peći, spada u grupu limitirajućih parametara, u pogledu stepena obogaćenja i temperature predgrijavanja vazduha potrebnog za sagorijevanje goriva, posebno u procesu zagrijavanja metalnih materijala sklonih razugljeničenju.

Literatura

1. Wang, G. Q., Cheng, L. M. Luo, Z. Y., *Chin. J. Power Eng*, 2008, 28, 173-186
2. Thekdi, A. C.; Energy Efficiency Improvement Opportunities in Process Heating for The Forging Industry, *Forging industry Energy Workshop*, March 24, 2010, Canton, OH
3. C. E. Baukal, Heat Transfer in Industrial Combustion (Industrial Combustion), CRC Press, 2000, 568
4. G. L. Borman, K. W. Ragland, Combustion Engineering, McGraw Hill (1998), 640
5. Trinks, W, et al., Industrial Furnaces, 6th Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, Canada 2004, 461
6. N. Vladimirova, P. Constantin, A. Kiselev, O. Ruchayskiy, L. Ryzhik, Combustion Theory and Modelling, 7 (2003) 3, 487-508
7. K, J. Bell, Journal of Heat Transfer, 126 (2004) 6, 877-885
8. M. Rashidi, Applied Thermal Engineering 18 (1998) 3-4, 103-109
9. P. Ellerby, Industrial Heating, 1998, 8610
10. K. Gupta, D. G. Lilley, Energy recovery opportunities from wastes, Proc. 30th IECEC Conference, Orlando, FL, 1995



INFLUENCE OF APPLYING THE DIFFERENT ACIDS FOR ADJUSTING THE DYE BATH pH IN THE PROCESS OF DYEING THE POLYESTER KNITWEAR WITH DISPERSE YELLOW 3

UTICAJ PRIMENE RAZLIČITIH KISELINA ZA PODEŠAVANJE pH FLOTE U PROCESU BOJENJA POLIESTARSKE PLETENINE BOJOM DISPERSE YELLOW 3

Milena N. Miljković, Milovan M. Purenović and Milica M. Petrović

Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Department of Chemistry, University of Niš, 18000 Niš, Serbia

^{1,2,3}*Prirodno-matematički fakultet, Odsek za hemiju, Univerzitet u Nišu, 18000 Niš, Srbija, e-mail: mlenenabmv@gmail.com*

Abstract

The influence of using formic, oxalic, citric and tartaric acid for adjusting the dye bath pH upon the dyeability of polyester knitwear dyed with Disperse Yellow 3 was investigated. CIELAB coordinates of the knitwear samples dyed with the addition of tested acids were assessed and compared to those dyed with the addition of acetic acid. The differences in dyeabilities obtained with the addition of citric and oxalic acid are acceptable according to both M&S 83A and CMC (2:1) standard and the difference in dyeability obtained with the addition of tartaric acid is acceptable according to CMC(2:1) standard in comparison to the dyeability obtained with the addition of acetic acid, at dye concentration of 1%. For the dye concentration of 2%, acceptable difference in dyeability, in comparison to the dyeability obtained with the addition of acetic acid, according to both M&S 83A and CMC (2:1) standard, was obtained with the addition of tartaric acid.

Key words: Polyester, dyeing, disperse dye, pH, acids.

Izvod

Ispitan je uticaj korišćenja mravlje, okslane, limunkse i vinske kiseline za podešavanje pH flote za bojenje na obojenje poliestarske pletenine bojene bojom Disperse Yellow 3. Određene su CIELAB koordinate uzoraka pletenine bojених uz dodatak ispitivanih kiselina i poređene sa koordinatama uzoraka bojених uz dodatak sirćetne kiseline, koja se najčešće koristi u ove svrhe. Prihvatljive razlike u obojenjima, u poređenju s obojenjem dobijenim uz dodatak sirćetne kiseline, prema M&S 83A i CMC (2:1) standardu, dobijene su uz dodatak limunske i oksalne kiseline, a razlika u obojenju dobijena uz dodatak vinske kiseline je bila prihvatljiva prema CMC (2:1) standardu pri koncentraciji boje od 1%. Za koncentraciju boje od 2%, prihvatljiva razlika u obojenju, u poređenju s obojenjem dobijenim uz dodatak sirćetne kiseline, prema M&S 83A i CMC (2:1) standardu, dobijena uz dodatak vinske kiseline.

Ključne riječi: Poliester, bojenje, disperzna boja, pH, kiseline.

Introduction

Polyester fabrics are the most widely used sintetic fabrics due to their excellent textile properties and high chemical stability. Polyester fabrics have a hydrophobic nature and a highly compact structure [1,2] and they are dyed using disperse dyes, at high temperatures (usually in the range of 115 – 135 °C) and high pressure. Disperse dyes are essentially non – ionic dyes, exhibiting poor solubility in water and therefore they are applied in the form of water dispersion [1, 3, 4].

Dyeing of polyester fabric in the water dyebath by the exhaustion process is carried out in a slightly acidic medium. Polyester fibres are resistant to dilute aqueous acids and alkalis and the pH value does not have a crucial impact on the dyeing mechanism, but many disperse dyes degrade if the pH is uncontrolled during aqueous dyeing; some disperse dyes have hydrolysable groups in their molecules, which makes them particularly sensitive to hydrolysis, especially in alkaline medium. The hydrolysed form of the dye could be of different shade and in some cases of different affinity for polyester fibres to the unhydrolysed dye. Thus, in order to minimize the possibility of dye hydrolysis, the dyeing is carried out in slightly acidic medium, usually in the pH range of 4.5 – 5.5. According to literature data, acetic acid is generally used for adjusting the dyebath pH value, although a buffer system containing formic acid and ammonium sulfate is used as well [1,3,5,6].

In this paper, the influence of using formic, oxalic, citric and tartaric acid for adjusting the dyebath pH was investigated upon the dyeability of polyester knitwear, dyed with disperse dye Disperse Yellow 3 (*p*-aminoacetanilide → *p*-cresol) [7]. Colour differences between the samples dyed with the addition of tested acids and one dyed with the addition of acetic acid were measured using the technique of reflectometry and expressed in terms of CIELAB coordinate values and K/S values. For each of the tested acids, colour difference acceptability was determined in comparison to the colour obtained with the addition of acetic acid, according to M&S 83A and CMC (2:1) standards.

Experimental

Polyester knitwear (100% PET), produced by Nitex Niš (Serbia) was used (Table 1).

Table 1. Characteristics of the undyed polyester knitwear

Polyester knitwear properties	
Horizontal density	15 cm ⁻¹
Vertical density	18.5 cm ⁻¹
Square meter mass	130 gm ⁻²
Shrinking in the process of boiling:	
in length	1 %
in width	1,5 %

A disperse dye, CI Disperse Yellow 3 was purchased from Chemapol (Czech Republic) and used without further purification.

Acetic acid was used for adjusting the dyebath pH value of the standard sample and formic, citric, oxalic and tartaric acid were used for adjusting the dyebath pH of the test samples. All acids were purchased from Sinex Laboratory (Belgrade, Serbia).

The polyester knitwear was scoured in a bath containing 1g/L sodium carbonate, wetting agent and scouring agent (Jugopon 50) at 70°C for 30 min. After scouring, the knitwear was rinsed

with cold water. The last tracks of the scouring liquor were neutralised by adding 0.1 g/L acetic acid during the last rinsing circle.

The degree of whiteness of polyester knitwear prepared as described was 62.80% according to C.I.E '82 system for the light source D65 and 79.20% according to Berger for the light source C2. (Figure 1, Table 2).

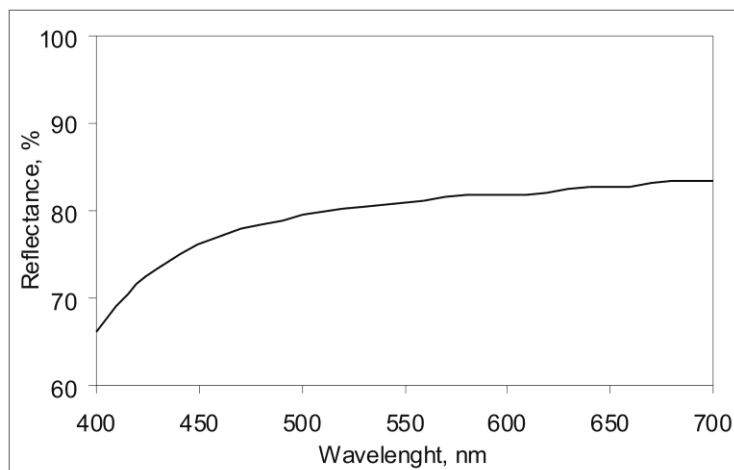


Figure 1. The reflection curve of the undyed polyester knitwear in the visible spectral range ($\lambda = 400 - 700$ nm).

Table 2. CIELAB coordinates of the undyed polyester knitwear.

Light source	L	A	B	C	H	X	Y	Z	R	B	x	y
D65-10'	92.02	-0.40	3.85	3.87	95.99	76.36	80.75	81.39	81.71	75.85	0.3202	0.3386
A-10'	92.24	0.70	3.80	3.87	79.51	90.72	81.25	26.89	82.93	76.38	0.4562	0.4086
TL84-10'	92.16	-0.04	4.24	4.24	90.60	84.17	81.05	49.65	82.38	75.65	0.3917	0.3772

Dyeing of polyester knitwear was carried out by an exhaustion process at high temperature and high pressure, using a laboratory dyeing machine AHIBA TEXOMAT (GVII) at a liquor – to – goods ratio of 30:1, in the dyebath containing disperse dye with the concentration of 1% owf (series 1) and 2% owf (series 2) and 1g/L kortamol NNO as a dispersing agent (for both series). The pH of the dyebath was adjusted to 4.5 using acetic acid for standard sample and formic, citiric, oxalic and tartaric acid for the test samples. The pH was mesured using pH meter "RADIOMETER Type PHM 29" with combined electroce GK 2311C.

Dyeing began at the dyebath temperature of 50°C. The dyebath was held at this temperature for 40 min and then the temperature was raised to 135°C and dyeing was carried out for for 60 min at this temperature. After the dyeing process was finished, the temperature was reduced to 90°C and the knitwear samples were removed and washed with warm water containing 1g/L Jugopon 50 at 70°C. The samples than were rinsed warm and then in cold water until neutral and dried at room temperature.

To investigate the influence of the tested acids on the polyester knitwear, a series of the undyed knitwear samples was prepared. The knitwear samples were treated in the bath containing one of the tested acids at pH 4.5 under the same bath conditions as described above, but this time without the presence of a dye in the bath.

The reflectance spectra of the dyed and undyed, but treated polyester kintwear samples were recorded with an UPDATE COLOR EYE 3000 spectrophotometer (ICS – TEXICON), at the daylight (D65). For the dyed samples, they were expressed in terms of K/S values in the visible spectral range ($\lambda = 400 - 700$ nm). The colour properties of the samples were expressed in the terms of CIELAB values and the CIELAB coordinates were estimated applying the metric program "Super Match 6 Supplement".

Results and discussion

The influence of the tested acids on K/S values of the dyed polyester knitwear samples is shown in Figure 2 and Figure 3, where the K/S values of the dyed samples in the visible spectral range are presented. The K/S values are correlated with the reflectance R according to the Kubelka – Munk equation [8, 9]. The color properties of the dyed knitwear samples, as expressed in terms of the CIELAB system are listed in Table 3, and the total colour differences (ΔE units), according to CIELAB, M&S 83A and CMC (2:1) standard between the test samples and the standard sample are listed in Table 4.

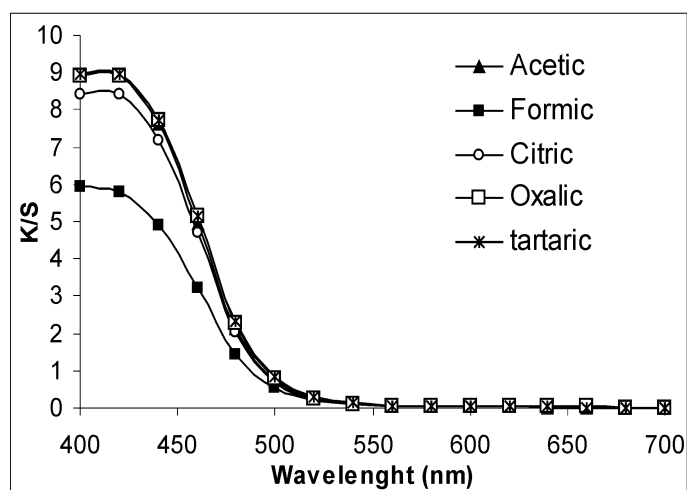


Figure 2. K/S values in the visible spectral range of the polyester knitwear dyed with Disperse yellow 3 with the additon of different acids at the dye concentraion of 1% owf.

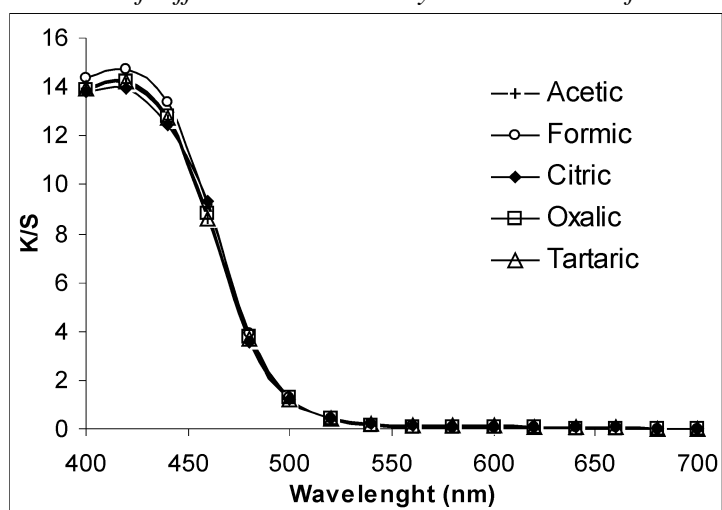


Figure 3. K/S values in the visible spectral range of the polyester knitwear dyed with CI Disperse yellow 3 with the additon of different acids at the dye concentraion of 2% owf.

Table 3. CIELAB coordinates of the samples dyed with Disperse yellow 3 with the addition of different acids.

Acid	Dye concentration (% owf)	CIELAB coordinates										
		X	Y	Z	a	b	L	C	h	x	y	R
Acetic	1	58.03	59.67	10.39	3.57	76.55	81.66	76.63	87.33	0.4530	0.4659	74.09
	2	48.38	49.66	6.90	3.58	78.27	75.86	78.35	87.38	0.4610	0.4733	62.17
Formic	1	59.77	62.29	14.01	1.70	69.34	83.07	69.36	88.60	0.4392	0.4578	75.53
	2	50.80	51.08	6.56	6.40	81.11	76.73	81.36	85.49	0.4684	0.4711	65.44
Citric	1	58.20	60.00	10.77	3.24	75.72	81.84	75.79	87.55	0.4513	0.4652	74.23
	2	52.01	52.53	7.05	5.85	80.69	77.60	80.90	85.85	0.4661	0.4708	66.92
Oxalic	1	56.89	58.29	10.06	4.06	76.21	80.90	76.32	86.95	0.4543	0.4654	72.66
	2	54.22	53.88	6.76	8.14	83.16	78.39	83.56	84.41	0.4720	0.4691	69.90
Tartaric	1	57.33	58.04	9.92	5.73	76.39	80.76	76.61	85.71	0.4576	0.4632	73.28
	2	47.66	48.80	6.85	3.90	77.52	75.33	77.61	87.12	0.4613	0.4724	61.23

Table 4. Colour differences according to CIELAB, M&S 83A and CMC (2:1) system between the test samples and standard sample, dyed with the addition of acetic acid

Acid	Dye conc. (% owf)	CIELAB							M&S 83A	CMC (2:1)			
		ΔE	ΔH	ΔC	ΔL	Δa	Δb	Δh		ΔE	ΔH	ΔC	ΔL
Formic	1	7.6	1.90	7.2	1.4	-1.9	-7.2	1.3	2.5	2.6	0.9	-2.4	0.5
	2	4.1	-2.53	3.1	0.9	2.8	2.8	-2.4	2.6	1.8	1.5	1.0	0.3
Citric	1	0.91	0.39	-0.8	0.18	-0.33	-0.82	0.7	0.36	0.33	0.17	-0.27	0.06
	2	3.7	-2.00	2.6	1.7	2.3	2.4	-1.4	2.1	1.6	1.2	0.8	0.7
Oxalic	1	0.96	-0.50	-0.3	-0.76	0.49	-0.33	-0.3	0.53	0.41	0.29	-0.1	-0.28
	2	7.2	-4.18	5.3	2.5	4.6	4.9	-3.4	4.1	3.0	2.4	1.7	1.0
Tarataric	1	2.3	-2.10	0.0	-0.9	2.2	-0.2	-1.3	2.1	1.3	1.2	0.3	-0.3
	2	0.98	-0.42	-0.7	-0.54	0.32	-0.75	-0.4	0.41	0.37	0.20	-0.24	-0.20

According to data from Table 4, acceptable total colour differences (expressed in ΔE units) compared to the standard sample, according to both M&S 83A (tolerance limits are 1.2 - 1.5) and CMS(2:1) standard (tolerance limit is 1.4), are obtained with the addition of citric and oxalic acid, when the dye concentration was 1%. The colour difference obtained with the addition of tartaric acid was only acceptable according to CMC (2:1) standard. When the dye concentration was 2%, acceptable colour difference was obtained only with the addition of tartaric acid, according to both M&S 83A and CMC (2:1) standard. As we can see, no tested acid, used for adjusting the dyebath pH, gave the acceptable colour difference at both dye concentrations, according to both of the standards. Therefore, their usage for this purpose is limited. In the present of formic acid, there was no acceptable colour difference for any of the examined dye concentrations. It can also be seen that at the dye concentration of 1% the highest colour difference in comparison to the standard, was obtained with the addition of formic acid, and at the dye concentration of 2%, it was obtained with the addition of oxalic acid. Apparently, the colour differences of the polyester knitwear dyed with Disperse Yellow 3, depended on the acid present in the dyebath, as well as of the dye concentration.

The total colour differences (ΔE) between the standard sample and the test samples are generally very small and they are the result of the slight differences in the values of the hue angle from 0° to 360° (ΔH), chroma (ΔC) and lightness (ΔL) of the standard and the test samples [10].

Combination of those coordinates's differences give the total colour difference, ΔE . In the Table 4 we can see how the particular coordinate of the dyed samples is changed when the different acids are added to the dyebath during the dyeing process.

The reasons for these differences are not completely clear, but it is evident that the presence of different acids in the dyebath does have an effect upon them, since all of the other dyeing conditions were the same for all the samples. One possible explanation is that the presence of different anions in each of the baths slightly affected the dye molecule chromophore absorption. It is possible that some slight changes on the fibre surface took place in the presence of different acids: for example, some dye molecules may have migrated out from the interior of the fibres and were then deposited on their surface and grouped in a different way in the presence of different acids [11]; a certain amount of oligomers originating from the polyester fabric may also have deposited on the fibres surface in some way [1], depending on the presence of a particular acid.

Small differences in CIELAB coordinates, reflectance curves and degree of whiteness occurred between the undyed polyester knitwear samples treated with the addition of the different acids as well.

Table 5. CIELAB coordinates of the undyed polyester knitwear treated with different acids.

Acid	CIELAB coordinates									
	X	Y	Z	a	b	L	C	h	x	y
Acetic	77.22	81.67	82.08	-0.44	4.04	92.43	4.07	96.26	0.3203	0.3389
Formic	71.65	76.44	79.87	-1.74	1.61	90.06	2.37	137.18	0.3143	0.3353
Citric	76.19	81.25	82.90	-1.72	3.11	92.24	3.56	118.96	0.3170	0.3381
Oxalic	75.58	80.28	82.74	-1.09	2.48	91.81	2.71	113.68	0.3168	0.3365
Tartaric	72.82	76.97	75.80	-0.33	5.17	90.31	5.18	93.61	0.3228	0.3412

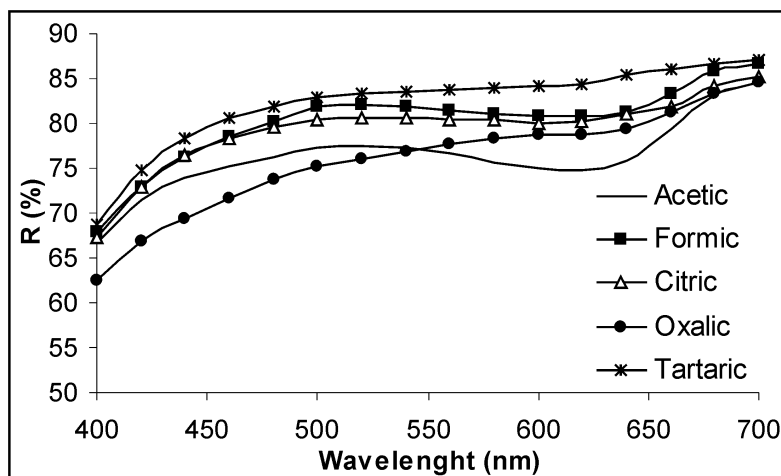


Figure 4. Reflectance curves in the visible spectral range of the undyed polyester knitwear samples treated in the bath with the addition of different acids (R: reflectance,%).

Table 6. The degree of whiteness values according to C.I.E '82 and Berger of the undyed polyesyer knitwear samples treated with different acids.

Acid	The degree of whiteness according to C.I.E '82 in % (light souce D65-10')	The degree of whiteness according to Berger in % (liht source C 2)
Acetic	62.87	79.32
Formic	68.71	87.85
Citric	66.68	86.14
Oxalic	68.65	86.81
Tartaric	52.46	68.79

It is evident that they also occurred due to the presence of a different acid in each of the baths. On the basis of their values, it can be concluded that the reasons for their appearance are not exactly the same as for the colour differences between the dyed samples; perharps some small differences on the fibres surface occurred in this case as well: some molecules of dispersing agent could adsorb on the fibres surface in the absense of a dye and aggregate in a different way in the presence of different acids; the aggregation of oligomers originating from the polyester fabric on the fibres surface could take place as well; in any case, the usage of the different acids for adjusting the dyebath pH did have an effect upon the dyed polyester knitwear, but it also affected the undyed, but treated knitwear. However, since those differences are quite small, the effect of different acids used in the dyeing process is not huge neither, and it is related to only small differences in the fibres surface.

Conclusion

For dyeing polyester knitwear with Disperse Yellow 3 by an exhaustion process, acetic acid can be adequately replaced with citric and oxalic acid for adjusting the dyebath pH value at the dye concentration of 1% under the investigation conditions. For the dye concentration of 2%, acetic acid can be replaced with tartaric acid.

The color differences obtained due to the precence of different acids in the dyebath were small, which means that the influence of the tested acids used for adjusting the optimal dyebath pH value for dyeing polyester knitwear with Disperse Yellow 3 is not significantly different when compared to that of acetic acid. It can be assumed that above acids do not bring about any changes in the mechanism of dye fixing, compared to the one already known in literature on dyeing with the addition of acetic acid.

References

1. Burkinshaw S.M. *Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing*, Blackie Academic & Professional: London, 1995, pp 1 - 35
2. Perepelkin K.E. *Fibre Chem.* 2009, 41, 9–21.
3. Aspland, J.R. *Textile Dyeing and Coloration*, American Association of Textile Chemists and Colorists: Research Triangle Park, 1997, pp 193 - 211
4. Ferus-Comelo M., Clark M. and Parker S. *Color. Technol.* 2005, 121, 255–257.
5. Lee J.J., Han N.K., Lee W.J., Choi J.H. and Kim J.P. *Color. Technol.* 2002, 118, 154–158.
6. Lee W.J. and Kim J.P, *J.S.D.C.* 1999, 115, 270–273.
7. Society of Dyers and Colorists (Ed.). *Color Index (3th ed.)*, American Association of Textile Chemists and Colorists: Bradford, 1971, pp 4040.
8. Mirabella FM.(Ed.). *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York, 1998, pp 189 - 208
9. Zarubina N.P., Zavadskaya L.K.and Telegin F.Y. *Fibre Chem.* 2004, 36, 278–282.
10. Schanda J. (Ed.). *Colorimetry: Understanding the CIE system*, John Wiley & Sons: New York, 2007, pp 1 – 91.
11. Qian H.F. and Song X.Y. *Color. Technol.* 2009, 125, 141–145.



INTEGRATED PRODUCTION OF SUGAR AND BIOETHANOL FROM SUGARBEET

INTEGRISANA PROIZVODNJA ŠEĆERA I BIOETANOLA IZ ŠEĆERNE REPE

Rada Jevtić-Mučibabić¹, Jasna Grbić¹, Jovana Matić¹, Stevan Radivojević¹

¹University of Novi Sad, Institute for food technology in Novi Sad, The Republic of Serbia

¹Univerzitet u Novom Sadu, Institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Republika Srbija

Abstract

The main goal of traditional sugarbeet processing is a sufficiently high sugar quantity of a suitable quality and corresponding molasses quantity as by product. Current situation at market requests increase of bioethanol production which price should have an advantage in related to fossil fuel. The fact that the intermediate products of the sugarbeet processing contain the fermentable sugars that can directly be used for fermentation processes without any additional modification, which make them very suitable raw materials for the bioethanol production. The criterion of the intermediate products quality is the chemical composition which is depended on the sugarbeet quality and the technological conditions of the sugarbeet processing. The results of three years investigations of sugarbeet, thick juice and molasses quality enable to establish the connection of some ingredients from the aspect of their application in bioethanol production.

Key words: sugarbeet, thick juice, molasses, bioethanol

Izvod

Tradicionalna prerade šećerne repe, kao glavni zadatak ima proizvodnju maksimalne količine belog šećera zadovoljavajućeg kvaliteta i odgovarajuće količine melase, kao nusprodukta. Aktuelna situacija tržišta zahteva povećanje proizvodnje bioetanola čija cena treba da ima prednost u odnosu na fosilna goriva. U ovom kontekstu, činjenica da međufazni produkti prerade šećerne repe sadrže fermentabilne šećere, koji se mogu direktno koristiti za fermentativne procese bez bilo kakve dodatne modifikacije, čini ih veoma pogodnim sirovinama za proizvodnju bioetanola. Merilo kvaliteta međufaznih produkata je hemijski sastav, uslovljen kvalitetom šećerne repe i tehnološkim uslovima prerade. Rezultati trogodišnjih ispitivanja kvaliteta šećerne repe, gustog soka i melase su omogućili da se utvrdi povezanost pojedinih ingredijenata sa aspekta primene u proizvodnji bioetanola.

Ključne reči: šećerna repa, gusti sok, melasa, bioetanol

UVOD

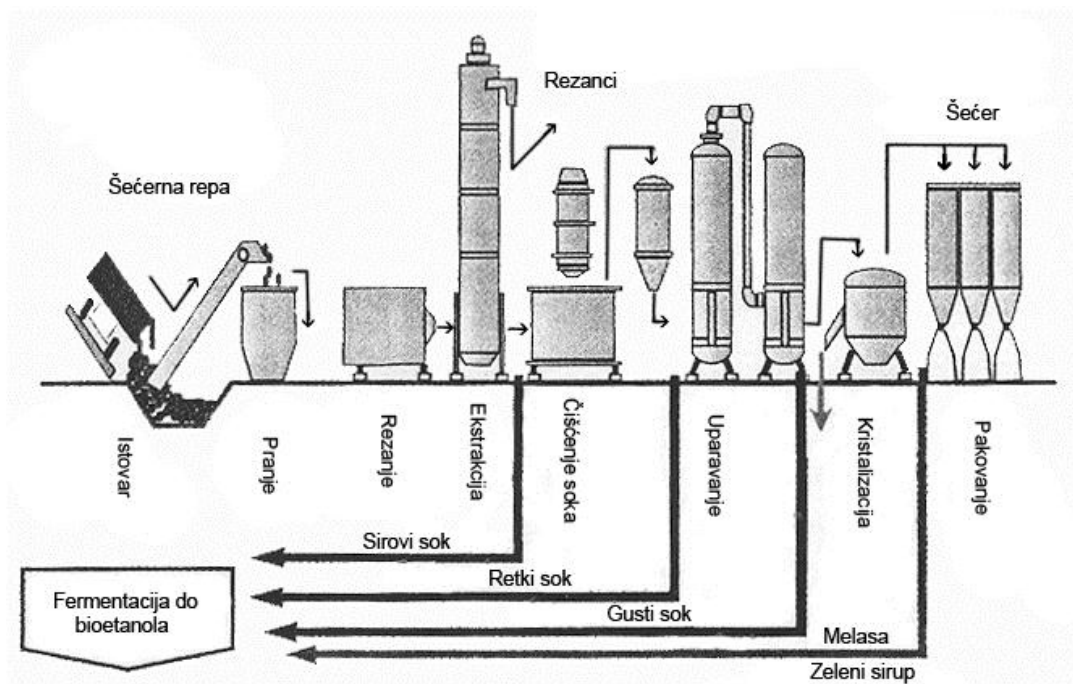
Kako su osvajački ratovi i politička situacija krajem XVIII i početkom XIX veka uticali na tehničko-tehnološko unapređenje proizvodnje i prerade šećerne repe, tako su, početkom XXI veka, reforme režima Evropske Unije, u pravcu smanjenja proizvodnje i cene šećera, uticale su na iznalaženje alternativnih potencijala upotrebe šećerne repe (za proizvodnju bioetanola i bioenergije).

Jedan od osnovnih motiva za iznalaženje rešenja, u mnogim zemljama, je i činjenica da se merama preduzetim u industriji, javnom sektoru i privatnim domaćinstvima nije uspjelo doći do zadovoljavajućih efekata u cilju smanjenja emisije ugljen-dioksida i štetnih gasova, pa time i zadovoljenje ratifikovanog Kjoto protokola, ukoliko se ne sprovedu odgovarajuće mere u sistemima privatnog i masovnog transporta, što je i osnovni zahtev Direktive 2003/30/EC. U osnovi postoje dve strategije za smanjenje emisije ugljen-dioksida u Evropskoj Uniji. Prva je redukcija putem štednje, a druga je zamena fosilnih izvora energije gorivima dobijenim iz obnovljivih sirovina proizvedenih u Evropskoj Uniji [1,2,3]. Sve ovo je dodatni stimulans, mnogim evropskim zemljama, za konstrukciju fabrika bioetanola zasnovanih na preradi šećerne repe.

Etanol iz biomase (bioetanol) je moderan vid energije biomase, koji predstavlja značajnu zamenu tečnim fosilnim gorivima (nafti) ili, u smeši sa gasovima, zamenu prirodnim gasu [4,5]. Tehnologija etanola predstavlja značajnu naučnu disciplinu ovovremenog dinamičnog razvoja, obzirom na veliku upotrebnu vrednost i široku zastupljenost njenih primarnih i sekundarnih proizvoda.

Iako tradicionalna prerade šećerne repe, kao glavni zadatak ima proizvodnju maksimalne količine belog šećera i odgovarajuće količine melase, kao nusprodukta, koji se, takođe tradicionalno, koristi u fermentacionim procesima, aktuelna situacija tržišta zahteva povećanje proizvodnje bioetanola čija cena treba da ima prednost u odnosu na fosilna goriva. U ovom kontekstu, može biti nepotrebno koristiti visoko razvijene i skupe tehnologije za proizvodnju belog šećera, umesto primene ili ekstrakcionog soka ili međufaznih sirupa (bogatih šećerom) iz rafinerije za proizvodnju bioetanola. Strategija koja je danas široko primenjena u preradi šećerne trske, gde samo deo šećera kristališe, a sok ili sirup se koriste u fermentacionim procesima, bez proizvodnje tradicionalne melase, može biti implementiran i u evropskim šećeranima. Dati koncept može biti primenjen ne samo u tradicionalnoj tehnologiji prerade šećerne repe, već i kod jednostavnijih, tzv. eco-friendly tehnologija, koje su predložene ili su u fazi ispitivanja. Predložene tehnologije, koje mogu kompletno eliminisati karbonatno čišćenje, omogućavaju proizvodnju sirovog šećera direktnom kristalizacijom soka dobijenog ekstrakcijom ili presovanjem repe, a međufazni sok bi se fermentisao za proizvodnju bioetanola. Navedeni procesi su ispitivani u laboratoriji i u pilot postrojenjima, ali oni zahtevaju dalje istraživanje da bi se primenili u fabrici [6,7].

Istraživanja ukazuju da proizvodnja bioetanola u Evropi može da konkuriše proizvodnji u Brazilu i da za razliku od Brazila, Evropa može da održava proizvodnju tokom cele godine (oko 360 dana u poređenju sa 220 dana godišnje u Brazilu) korišćenjem gustog soka i A i B standardnih sirupa. Tokom kampanje proizvedena melasa, gusti sok i A i B standardni sirupi se mogu isporučiti fabrici bioetanola i/ili skladištiti za kasnije korišćenje. Osnovni problem koji treba razmotriti je identifikacija optimalnog odnosa proizvodnje šećera i bioetanola i cilju maksimalne finansijske isplativosti. Jedina transformacija je izgradnja pogona za proizvodnju bioetanola, dok postojeća fabrika šećera može da nastavi sa proizvodnjom smanjenim kapacitetom. Posebnu pažnju treba obratiti, u cilju najbolje energetske efikasnosti, na tokove međufaznih produkata iz fabrike šećera u pogon za proizvodnju bioetanola, koji su prikazani na slici 1 [8,9].



Slika 1. Tokovi međufaznih produkata iz fabrike šećera u fabriku bioetanol

Cilj rada je ispitivanje mogućnosti primene međuproizvoda iz procesa prerade šećerne repe za proizvodnju bioetanol. Istraživanja su obuhvatila praćenje kvaliteta i povezanosti pojedinih ingredijenata šećerne repe, gustog soka i melase tokom tri uzastopne proizvodne godine.

MATERIJAL I METODI

Istraživanja su sprovedena korišćenjem uzoraka rezanaca šećerne repe, gustog soka i melase, uzetih direktno iz proizvodnje u toku trogodišnjih ispitivanja.

Određeni su osnovni parametri kvaliteta šećerne repe, gustog soka i melase, po metodima datim u priručnicima za laboratorijsku kontrolu procesa proizvodnje šećera [10]. Metodi su usaglašeni sa propisima datim od International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA), [11].

Statistička obrada podataka obavljena je primenom statističkog programa Costat (Cohort) u cilju izračunavanja osnovnih statističkih deskriptivnih pokazatelja [12].

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabelama 1, 2 i 3 su prikazani rezultati statističke analize osnovnih pokazatelja hemijskog sastava sirovina korišćenih u ovim istraživanjima. Kao sirovine korišćeni su uzorci šećerne repe, gustog soka i melase u toku trogodišnjih istraživanja.

Prva godina obuhvatila je dvadeset jedan, druga četrdeset jedan, a treća trideset jedan uzorak svake od navedenih sirovina.

Iz datog sastava šećerne repe, gustog soka i melase se vidi da glavni sastavni deo čine ugljeni hidrati, ali su u znatnom procentu prisutni i nešećeri čiji je kvalitativni i kvantitativni sastav od osnovne važnosti za ocenu pogodnosti njihove primene kao sirovina u fermentativnim tehnologijama.

Tabela 1. Parametri kvaliteta šećerne repe

Godina	Parametri	Prosek	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
I	Digestija (%)	14,82	13,63	15,74	0,62	4,17
	Kalijum (mmol/100 g saharoze)	30,50	24,65	37,42	5,08	16,67
	Natrijum (mmol/100 g saharoze)	20,43	15,16	46,86	6,53	31,98
	α- amino azot (mmol/100g saharoze)	26,09	20,53	32,30	3,09	11,82
	Redukujuće materije (%/100g saharoze)	1,880	1,097	3,112	0,42	22,31
	Vrednost pH	6,34	5,90	6,60	0,16	2,60
II	Digestija (%)	14,90	14,20	15,85	0,36	2,39
	Kalijum (mmol/100 g saharoze)	31,06	26,84	34,10	1,56	5,03
	Natrijum (mmol/100 g saharoze)	17,17	13,75	23,50	2,11	12,31
	α- amino azot (mmol/100g saharoze)	19,19	14,42	25,21	2,92	15,24
	Redukujuće materije (%/100g saharoze)	1,382	0,916	1,794	0,21	15,45
	Vrednost pH	6,85	6,30	7,30	0,27	3,93
III	Digestija (%)	15,89	14,70	16,80	0,47	2,95
	Kalijum (mmol/100 g saharoze)	26,78	23,87	29,58	1,51	5,65
	Natrijum (mmol/100 g saharoze)	14,50	9,70	18,00	1,94	13,38
	α- amino azot (mmol/100g saharoze)	16,67	11,89	23,98	3,19	19,15
	Redukujuće materije (%/100g saharoze)	0,946	0,534	1,697	0,323	15,448
	Vrednost pH	6,82	6,50	7,40	0,19	2,75

Svojim sastavom, navadeni međuproizvodi, predstavljaju pogodnu sirovinu za pripremu hranljive podloge neophodnu za proces proizvodnje bioetanola jer pored fermentabilnih šećera sadrže mineralne materije i azotna jedinjenja neophodna za aktivnost radnog mikroorganizma.

Računski određen prinos na etanol [13] iz šećerne repe prosečnog sadržaja saharoze 15,20% iznosi 7,50% na repu. Nedostatak direktne fermentacije šećerne repe je spor prelaz šećera iz repe u fermentacioni rastvor kao i problematično skladištenje koje dovodi do gubitka šećera usled dejstva enzima.

Evidentne razlike u vrednostima određivanih parametara idu u prilog činjenici da je šećerna repa biološki materijal čiji kvalitet varira u zavisnosti od sorte šećerne repe, sastava zemljišta, uslova vegetacije i drugo. Razlike u kvalitetu polaznih sirovina za pripremu fermentacionog medijuma proističu i od primenjenog tehnološkog postupka prerade šećerne repe.

Kako se vidi iz tabele 2, gusti sok je veoma čist i visoko koncentrovan rastvor šećera koji na suhu materiju sadrži od 88,60% do 91,25% saharoze što eliminiše problem skladištenja, odnosno čuvanja gustog soka. Imajući u vidu činjenicu da je proizvodnja gustog soka veoma komplikovana i skupa, sa energetske i ekonomskog aspekta predstavlja nedostatak njegove primene kao sirovine za proizvodnju bioetanola.

Tabela 2. Parametri kvaliteta gustog soka

Godina	Parametri	Prosek	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
I	Suva materija (%)	65,09	61,80	67,60	1,55	2,39
	Saharoza (%)	57,69	54,69	60,42	1,54	2,66
	Pepeo (%/100 g suve materije)	3,79	3,27	4,23	0,26	6,93
	Kalijum (mmol/100 g saharoze)	29,56	27,00	34,55	1,64	5,55
	Natrijum (mmol/100 g saharoze)	21,35	16,63	27,83	2,96	13,88
	α - amino azot (mmol/100g saharoze)	9,72	7,98	11,09	0,79	8,18
	Redukujuće materije (%/100g saharoze)	0,53	0,29	0,86	0,12	23,02
	Vrednost pH	8,65	8,20	9,05	0,20	2,31
II	Suva materija (%)	65,10	54,20	68,60	2,37	3,64
	Saharoza (%)	58,69	47,50	62,70	2,32	3,95
	Pepeo (%/100 g suve materije)	3,86	3,02	5,99	0,61	15,74
	Kalijum (mmol/100 g saharoze)	29,16	23,30	45,19	4,82	16,54
	Natrijum (mmol/100 g saharoze)	15,20	11,39	23,11	2,32	15,30
	α - amino azot (mmol/100g saharoze)	7,53	4,56	11,57	1,06	14,07
	Redukujuće materije (%/100g saharoze)	0,55	0,30	1,04	0,17	31,19
	Vrednost pH	8,45	7,45	9,39	0,38	4,51
III	Suva materija (%)	65,72	61,80	68,60	1,65	2,51
	Saharoza (%)	59,97	56,60	63,20	1,47	2,44
	Pepeo (%/100 g suve materije)	3,10	2,57	3,78	0,23	7,45
	Kalijum (mmol/100 g saharoze)	25,69	22,87	29,39	1,98	7,72
	Natrijum (mmol/100 g saharoze)	13,19	8,56	17,97	1,79	13,56
	α - amino azot (mmol/100g saharoze)	6,70	5,73	8,20	0,79	11,85
	Redukujuće materije (%/100g saharoze)	0,24	0,07	0,61	0,13	53,92
	Vrednost pH	9,03	7,95	9,70	0,42	4,70

Vrednosti ispitivanih parametara kvaliteta korišćenih uzoraka melase, prikazani u tabeli 3, odgovaraju odredbama standarda za melasu (*JUS E. L3. 020 IX-1963*). Melase standardnog kvaliteta se mogu smatrati stabilnim produktima (sirovinama) za vreme razumno dugog skladištenja (oko godinu dana) bez primetnih gubitaka u komercijalnoj vrednosti. Činjenica da se u odnosu na šećernu repu dobija oko 4% melase i da je ona najskuplji međufazni produkt prerade repe, s ekonomskog aspekta predstavlja njen najveći nedostatak.

Tabela 3. Parametri kvaliteta melase

Godina	Parametri	Prosek	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
I	Suva materija (%)	83,81	81,80	85,60	1,01	1,20
	Saharoza (%)	50,45	48,83	51,88	0,95	1,89
	Pepeo (%/100 g suve materije)	13,42	11,99	14,59	0,77	5,77
	Kalijum (mmol/100 g saharoze)	163,93	142,28	185,93	12,39	7,56
	Natrijum (mmol/100 g saharoze)	118,00	89,73	139,19	13,68	11,59
	α - amino azot (mmol/100g saharoze)	39,58	33,53	48,24	3,77	9,53
	Redukujuće materije (%/100g saharoze)	1,714	1,475	2,343	0,22	13,04
	Vrednost pH	7,07	6,70	7,40	0,19	2,74
II	Suva materija (%)	81,90	77,20	86,40	2,02	2,47
	Saharoza (%)	49,52	46,50	52,70	1,57	3,17
	Pepeo (%/100 g suve materije)	14,47	13,00	15,63	0,70	4,83
	Kalijum (mmol/100 g saharoze)	175,69	137,35	215,90	12,95	7,37
	Natrijum (mmol/100 g saharoze)	84,24	66,34	99,88	8,04	9,54
	α - amino azot (mmol/100g saharoze)	35,65	27,71	41,16	3,19	8,96
	Redukujuće materije (%/100g saharoze)	2,707	1,249	4,247	0,71	26,16
	Vrednost pH	6,98	6,30	8,00	0,41	5,84
III	Suva materija (%)	79,72	75,40	83,60	1,82	2,29
	Saharoza (%)	48,11	44,30	50,00	1,42	2,94
	Pepeo (%/100 g suve materije)	14,28	13,39	15,32	0,51	3,60
	Kalijum (mmol/100 g saharoze)	179,23	130,66	202,50	13,53	7,55
	Natrijum (mmol/100 g saharoze)	86,17	67,10	100,79	7,43	8,63
	α - amino azot (mmol/100g saharoze)	31,96	18,47	51,61	10,36	32,42
	Redukujuće materije (%/100g saharoze)	1,301	0,326	4,324	0,91	69,61
	Vrednost pH	8,18	6,80	9,45	0,71	8,64

U tabeli 4 prikazani su rezultati statističke analize zavisnosti sastava gustog soka i melase od sastava šećerne repe. Na osnovu prikazanih rezultata trogodišnjih ispitivanja uočavaju se statistički značajne korelacije alkalnih jona i azotnih materija gustog soka i melase sa istim iz šećerne repe. Utvrđene međuzavisnosti su od izuzetnog značaja ako se uzme u obzir, kako važnost ovih materija za aktivnost radnog mikroorganizma u procesu fermentacije, tako i uloga alkalnih jona u formiranju nešećera i njihovo prioritetno mesto u svim formulama za prognozu tehnološkog kvaliteta šećerne repe i međuproizvoda.

Tabela 4. Rezultati statističke analize zavisnosti sastava gustog soka i melase od sastava šećerne repe

<u>Nezavisno promenljiva</u>	<u>Zavisno promenljiva</u>	Broj eksperimentalnih podataka	Koeficijent korelacije	Jednačina linearne regresije
Sastav šećerne repe	Sastav gustog soka			
Kalijum	Natrijum	21	0,472 [*]	$Y=0,285X+11,728$
Kalijum	Pepeo	21	0,483 [*]	$Y=0,025X+3,031$
Natrijum	Natrijum	21	0,498 [*]	$Y=0,226X+16,736$
α - amino azot	α - amino azot	41	0,522 ^{**}	$Y=0,189X+3,900$
Kalijum	Natrijum	41	0,435 ^{**}	$Y=0,647X-4,895$
Natrijum	Natrijum	41	0,507 ^{**}	$Y=0,557X+5,634$
Kalijum	Pepeo	41	0,369 [*]	$Y=0,144X-0,600$
Natrijum	Pepeo	41	0,469 ^{**}	$Y=0,135X+1,544$
α - amino azot	α - amino azot	31	0,362 [*]	$Y=0,090X+5,201$
Sastav melase				
Kalijum	Natrijum	21	0,720 ^{**}	$Y=1,938X+58,903$
Kalijum	Pepeo	21	0,785 ^{**}	$Y=0,119X+9,773$
α - amino azot	α - amino azot	31	0,369 [*]	$Y=1,198X+11,995$

Tehnološki kvalitet repe i kvalitet međufaznih produkata prerade šećerne repe određuju iskorišćenje polarizacionog šećera i sadržaj šećera u melasi. Vrednosti ovih parametara, računati prema formuli Hulla Suchomela [14], koja daje prognozu za sadržaj šećera u melasi i iskorišćenje šećera na osnovu parametara kvaliteta šećerne repe, gustog soka i melase, prikazani su u tabeli 5.

Tabela 5. Šećer u melasi i iskorišćenje polarizacionog šećera iz repe

Godina	Računski parametri	Prosek	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
I	Šećer u melasi (% n/r)	2,75	2,38	3,13	0,20	7,42
	Iskorišćenje polarizacionog šećera (% n/r)	11,47	10,38	12,58	0,66	5,79
II	Šećer u melasi (% n/r)	2,40	1,92	3,13	0,33	13,68
	Iskorišćenje polarizacionog šećera (% n/r)	11,90	10,95	12,65	0,44	3,68
III	Šećer u melasi (% n/r)	2,23	1,97	2,46	0,13	5,96
	Iskorišćenje polarizacionog šećera (% n/r)	13,06	12,09	13,92	0,42	3,20

ZAKLJUČAK

Povezanost ingredijenata šećerne repe, gustog soka i melase, koje se uglavnom odnose na zavisnost alkalnih jona, azotnih jedinjenja i redukujućih materija gustog soka i melase od istih u šećernoj repi, potvrđeno je velikim brojem statistički značajnih korelacija, tokom tri uzastopne proizvodne godine. Potvrđene međuzavisnosti su od izuzetne važnosti, kako sa aspekta praćenja tehnološkog procesa

prerade šećerne repe, tako i sa aspekta primene navedenog nusproizvoda, odnosno međuproizvoda kao sirovine za proizvodnju bioetanola.

Gusti sok predstavlja značajnu sirovinu za proizvodnju bioetanola ako se uzme u obzir njegov kvalitet, mogućnost lagerovanja, ali i činjenica da se u procesu prerade šećerne repe proizvede oko 25% gustog soka na repu.

Kada se znaju svi tokovi procesa, parametri, operativne jedinice i oprema, moguće je izračunavanje optimalnog odnosa proizvodnje šećera i bioetanola, kako bi se proizvodnja prilagodila zahtevima tržišta i trenutnim cenama.

S obzirom na to da globalno snabdevanje šećerom i energijom nije adekvatno, usled sve većih tržišnih zahteva, integrisana proizvodnja šećera i bioetanola predstavlja odličan potencijal za opstanak na tržištu.

ZAHVALNOST

Rad predstavlja deo istraživanja realizovanih u okviru projekta TR20066 finansiranog od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

1. Putensen C. (2005) The economics of ethanol production in Germany, *Zuckerindustrie* 130 (9) 702-706
2. Schulze T., Krenn W., Pötschacher P. (2005) Basic considerations and concepts in the planning and construction of grain-based bioethanol plants, *Zuckerindustrie* 130 (9) 707-711
3. Schweitzer C. (2006) Conversion of sugar factory into a bioethanol plant, *Zuckerindustrie* 131 (3) 186-189
4. Tasić M., Banković-Ilić I., Lazić M., Veljković V., Mojović Lj. (2006) Bioetanol – stanje i perspektive, *Hemijska industrija* 60 (1-2) 1-9
5. Demirbas A. (2008) Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections, *Energy Conversion and Management* 49, 2106-2116
6. Henke S., Bubnik Z., Hinková A., Pour V. (2006) Model of sugar factory with bioethanol production in program Sugars, *Journal of Food Engineering* 77, 416-420
7. Vaccari G., Marchetti G., Lenzini G., Tamburini E. (2009) New proposal for integrated production of sugar and biofuels from sugar beet, *Clean Technologies and Environmental Policy* 11, 31-36
8. Shweitzer C. (2006) Conversion of sugar factory into a bioethanol plant, *Zuckerindustrie* 131 (3) 186-189
9. Seemann F., Boelcke Ch. (2008) Design and construction of the bioethanol plant at Klein Wanzleben, *Zuckerindustrie* 133 (2) 69-77
10. Milić M., Karadžić V., Obradović S.: *Metode za laboratorijsku kontrolu procesa proizvodnje fabrika šećera*, Tehnološki fakultet, Zavod za tehnologiju šećera, Novi Sad, 1992
11. ICUMSA: *Methods Book*, Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 2003
12. Hadživuković S., Čobanović K.: *Statistika: Principi i primena*, Poljoprivredni fakultet, Institut za ekonomiku poljoprivrede i sociologiju sela, Novi Sad, 1994
13. Šušić S., Petrov S., Kukić G., Sinobad V., Koronšovac B., Bašić Đ.: *Osnovi tehnologije šećera, 2. knjiga*, Industrija šećera SR Jugoslavije »Jugošećer«, Beograd, 1995
14. Schneider F.: *Technologie des Zuckers*, M. & H. Schaper, Hannover, 1968



EVALUATION OF THE SUGARBEET PROCESSING QUALITY

EVALUACIJA TEHNOLOŠKOG KVALITETA ŠEĆERNE REPE

Jasna Grbić¹, Stevan Radivojević¹, Rada Jevtić-Mučibabić¹, Dragica Kabić¹, Vlada Filipović²

¹University of Novi Sad, Institute for Food Technology in Novi Sad, The Republic of Serbia,

²PDS Institut "Tamiš" Pančevo, The Republic of Serbia

¹Univerzitet u Novom Sadu, Institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu,
Republika Srbija,

²PDS Institut "Tamiš" Pančevo, Republika Srbija

jasna.grbic@fins.uns.ac.rs;

Abstract

The aim of evaluation the processing quality of sugarbeet for the sugar industry is to estimate, how much sugar can be manufactured from the delivered raw material at an acceptable economical expenditure. Assessment of beet quality depends essentially on estimation of the proportion of the sugar in the beet which would remain uncrystallized in molasses. The largest sugar loss in a factory results from the sugar in molasses which can not be crystallized. It is due to the fact that the nonsucrose substances increase the solubility of sucrose and thereby reduce the sucrose crystal growth rate. Molasses sugar was reported by different authors, which formulas differ due to the components analyzed and the coefficients. In most of the European countries the molasses sugar is basically calculated with a formulas that include the molassigenic substances: potassium, sodium and α -amino-N which represent quality of the delivered sugarbeet. The aim of this study was to demonstrate the effect of application different formulas to the estimation of molasses sugar content in qualitatively heterogeneous sugarbeet material produced in cultivar micro trials.

Key words: sugarbeet, processing quality, molasses sugar

Izvod

Cilj evaluacije tehnološkog kvaliteta šećerne repe za industriju šećera je odrediti količinu šećera koja se može prozvesti iz primljene sirovine sa prihvatljivim ekonomskim troškovima. Evaluacija tehnološkog kvaliteta značajno zavisi od određivanja dela šećera u repi koji ostaje neiskristalisan u melasi. Najveći gubitak šećera u fabrici predstavlja šećer u melasi koji ne može kristalisati, zbog prisustva nesaharoznih supstanci koje povećavaju rastvorljivost saharoze i smanjuju brzinu rasta kristala saharoze. Mnogi autori su dali obrasce za određivanje šećera u melasi, koje se razlikuju prema analiziranim komponentama i njihovim koeficijentima. U većini evropskih zemalja obrasci za šećer u melasi uglavnom uključuju melasotvorne supstance: kalijum, natrijum i α -amino-N, koje predstavljaju kvalitet primljene repe. Cilj ovih istraživanja je prikazati efekat primene različitih obrazaca za određivanje sadržaja šećera u melasi na kvalitativno heterogenoj šećernoj repi, proizvedenoj u sortnim mikro ogledima.

Ključne reči: šećerna repa, tehnološki kvalitet, šećer u melasi

INTRODUCTION

One of the prerequisites of beet economical processing and high quality sugar production is the need to know all the parameters for the determination of sugarbeet processing quality. Since the start of sugar manufacture from beet attempts have been made to evaluate the processing quality of sugarbeet using estimation formulas [1]. Without doubt, the sugar content is the major quality parameter of sugarbeet. The content of other components, termed jointly "nonsugars" are also important. The amount of sugar, which can not be finally crystallised in processing (i.e. molasses sugar) is the cause of the largest yield loss in a sugar factory. One of the targets for the new cultivar selection is reduction of sugar content in molasses.

Molasses sugar is often predicted using an empirical formulas, including the potassium, sodium and α -amino-N content of the delivered sugarbeet. Due to difficulties in analysis, none of the other components are taken into account for quality assessment in the routine of a factory, despite their impact on manufacturing and sugar quality [2]. Molasses sugar was reported by different authors, which formulas differ due to the components analyzed and the coefficients. The aim of this study was to demonstrate the effect of the different formulas application on the evaluation of the processing quality of heterogeneous sugarbeet material produced in cultivar micro trials.

MATERIAL AND METHODS

Field trials

The investigations were conducted with sugarbeet produced in cultivar micro trials in the Province of Vojvodina. In 2009. year sugarbeet micro trials were carried out with 15 cultivars at four localities. Random distribution in four replications was applied in all micro trials. Cultivars were obtained from domestic and foreign institutes for plants selection. Sugarbeet was harvested in the first half of October.

Methods

The sugarbeet processing was carried out in the beet laboratory of Institute for Food Technology in Novi Sad. The analyses of beet composition were performed from fresh beet brei clarified by lead acetate according to the methods published in the Handbook [3]. Sucrose content was determined polarimetrically by a digital automatic saccharometer (Saccharomat IV, Schmidt + Haensch, Germany). Potassium and sodium contents were analyzed by atomic absorption spectrophotometry (Carl Zeiss, Germany). α -amino-N was determined by the Blue number method (spectrophotometer Specord M40, Carl Zeiss, Germany).

Assessment formulas

The molasses sugar was calculated by formulas based on the components potassium, sodium and α -amino-N, which were determined in the routine analysis of sugarbeet brei. The applying formulas according to various authors are expressed in Table 1.

The statistical analyses were performed using STATISTICA software version 6.0.

Table 1. Assessment formulas

No.	Year	Author	Formula
1	1971.	WIENINGER et al. [4]	$S_M' = 0,349 [K + Na]'$ for alkalinity coefficient $\geq 1,8$ $S_M' = 0,628 [\alpha-N]'$ for alkalinity coefficient $< 1,8$ Alkalinity coefficient = $[K + Na]' / [\alpha-N]'$
2	1974.	REINEFELD et al. [5]	$S_M = 0,343 [K + Na] + 0,094 [\alpha-N] - 0,31$
3	1988.	IRIS (DEVILLERS) [6]	$S_M = 0,14 [K + Na] + 0,25 [\alpha-N] + 0,50$
4	1995.	BUCHHOLZ et al. [7]	$S_M = 0,12 [K + Na] + 0,24 [\alpha-N] + 0,48$
5	1999.	HUIJBREGTS [8]	$S_M = 0,342 [K + Na]$ In the case of shortened ion balance $[(K + Na) - \alpha-N] < 3,5$: $S_M = 0,342 [K + Na] + 0,2 [\alpha-N - (K + Na) + 3,5]$
6	2002.	BUBNIK and KADLEC [9]	$S_M = 0,11 [K + Na] + 0,23 [\alpha-N] + 1,10$

RESULTS AND DISCUSSION

Results of sugarbeet cultivar micro trials obtained in 2009. year with 15 cultivars at four localities are given in Table 2. The results shew that qualitatively heterogeneous sugarbeet material was produced. The content of sucrose in beet ranged from 14.32 to 18.03 °Z. The potassium content varied from 2.15 to 4.61 mmol/100 g beet, the sodium content from 0.18 to 2.32 mmol/100 g beet and α -amino-N content from 1.65 to 4.02 mmol/100 g beet in dependence on cultivar and locality.

Table 2. Parameters of sugarbeet quality

Locality	Parameter	Minimum	Maximum	Mean	Standard deviation	Variation coefficient
A	Sucrose content in °Z	15.17	17.20	16.03	0.61	3.79
	Potassium in mmol/100 g beet	3.57	4.36	3.95	0.28	7.01
	Sodium in mmol/100 g beet	0.29	0.93	0.59	0.22	36.81
	α -amino-N in mmol/100 g beet	2.91	4.02	3.29	0.34	10.44
B	Sucrose content in °Z	16.52	18.97	18.12	0.77	4.27
	Potassium in mmol/100 g beet	2.43	3.21	2.75	0.20	7.36
	Sodium in mmol/100 g beet	0.27	2.00	0.88	0.52	59.68
	α -amino-N in mmol/100 g beet	1.65	2.52	2.07	0.30	14.30
C	Sucrose content in °Z	18.03	20.10	19.18	0.62	3.22
	Potassium in mmol/100 g beet	3.46	4.61	3.91	0.36	9.15
	Sodium in mmol/100 g beet	0.18	0.59	0.38	0.13	35.58
	α -amino-N in mmol/100 g beet	1.94	3.42	2.71	0.37	13.61
D	Sucrose content in °Z	14.32	17.15	15.94	0.87	5.43
	Potassium in mmol/100 g beet	2.15	3.10	2.51	0.28	11.10
	Sodium in mmol/100 g beet	0.44	2.32	1.31	0.56	42.53
	α -amino-N in mmol/100 g beet	2.66	3.82	3.13	0.32	10.31

Table 3 presents parameters of sugarbeet alkalinity. The potassium/sodium ratio ranged from 0.97 to 19.56 that indicated at very different amount of alkali ions. The alkalinity coefficient varied from 0.77 to 2.92. Only 18.3 % of sugarbeet materials had the alkalinity coefficient higher than 1.80 (Figure 1).

Table 3. Parameters of sugarbeet alkalinity

Locality	Parameter	Minimum	Maximum	Mean	Standard deviation	Variation coefficient
A	[K] : [Na]	4.32	12.58	7.49	2.61	34.85
	Alkalinity coefficient	1.10	1.70	1.39	0.17	12.56
B	[K] : [Na]	1.41	9.72	4.26	2.32	54.57
	Alkalinity coefficient	1.14	2.92	1.78	0.41	23.13
C	[K] : [Na]	6.20	19.56	11.64	4.20	36.03
	Alkalinity coefficient	1.27	1.95	1.61	0.21	13.33
D	[K] : [Na]	0.97	5.88	2.42	1.42	58.45
	Alkalinity coefficient	0.77	1.70	1.23	0.21	16.68

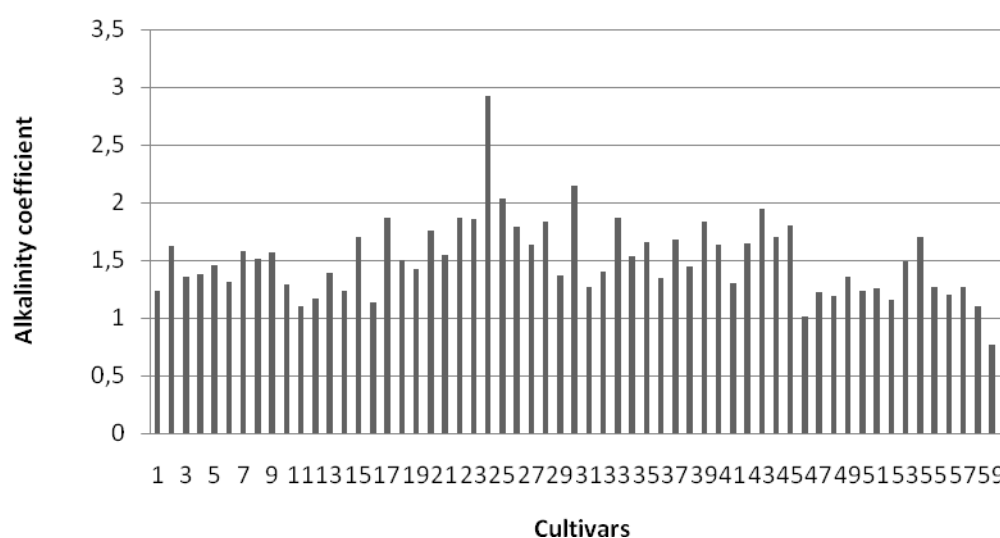


Figure 1. Alkalinity coefficient of sugarbeet cultivars

The results of statistical analysis showed that there were significant relationship between content of alkali ions and α -amino-N (Figure 2). The tabular value of the correlation coefficients has to be 0.255 for 58 degree of freedom and a significance level of 0.05, or for a significance level of 0.01 it has to be 0.331 [10].

A sufficient alkalinity reserve is necessary for thermostability of the intermediate products in sugarbeet processing (1). In the case of sufficient alkalinity reserve the sum of potassium and sodium minus α -amino-N should be above 3.5 mmol/100 g beet [8]. These results varied from - 0.87 to 3.17 mmol/100 g beet that indicated at shortened ion balance (Figure 3). For sugarbeet processing not only the level, but also the balance of kations and anions is important.

The results of sugar contents in molasses calculated by formulas according to different authors are presented in Table 4. For a given chemical composition, one formula could predict much sugar in molasses as another.

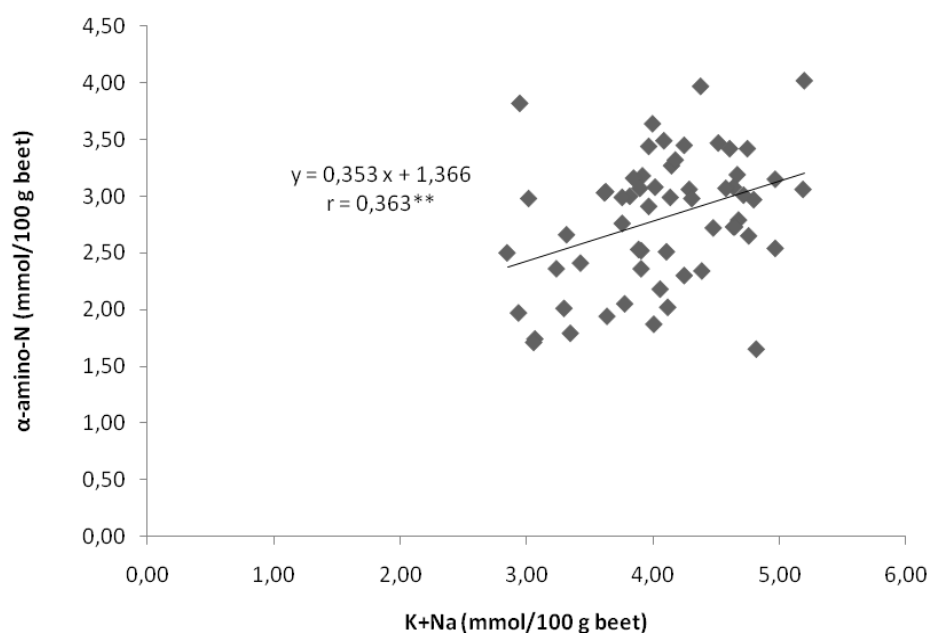


Figure 2. Dependence between alkali ions content and α -amino-N

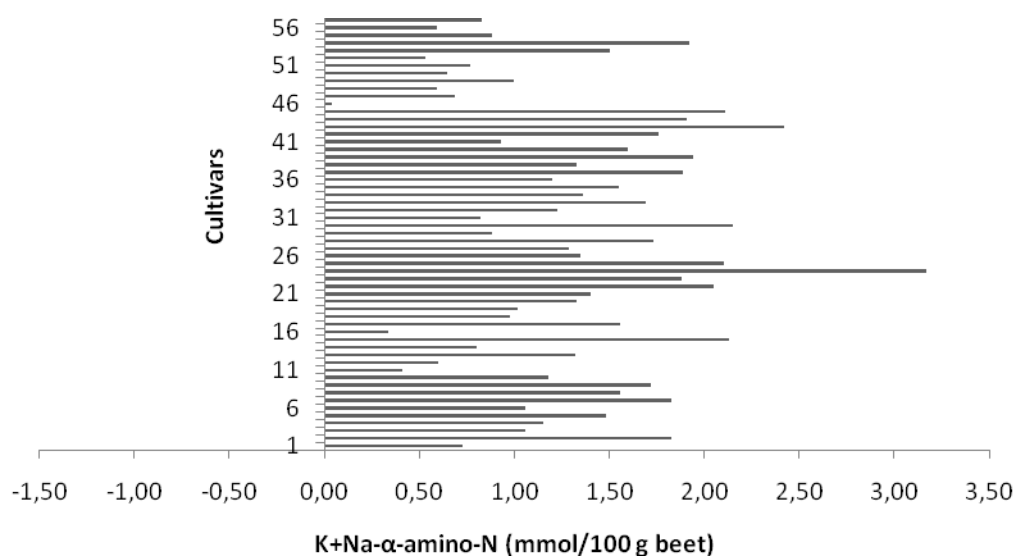


Figure 3. Alkalinity reserve of sugarbeet cultivars

Tabela 4. Sugar contents in molasses calculated according to different authors

Sugar in molasses in g/100 g beet		Minimum	Maximum	Mean	Standard deviation	Variation coefficient
Formulas	Wieninger et al. (1971)	1.07	2.52	1.78	0.33	18.69
	Reinefeld et al. (1974)	0.88	1.85	1.35	0.23	16.92
	Devillers (1988)	1.35	2.23	1.77	0.19	10.75
	Buchholz et al. (1995)	1.26	2.07	1.64	0.18	10.77
	Huijbregts (1995)	1.48	2.24	1.84	0.17	9.00
	Bubnik and Kadlec (2002)	1.83	2.60	2.19	0.17	7.64

In Table 5 the analysis of variance is presented. The differences among values of molasses sugar calculated according to different formulas were significant at the 0.05 and at the 0.01 significance level (10).

Table 5. Analysis of variance

Source	Degrees of freedom	F ratio	F _{0.05}	F _{0.01}
Model	5	94.59	2.21	3.02
Error	354			

Table 6 presents the results of LSD test. It was concluded the next: a) the differences between molasses sugar according to Huijbregts [8] and Wieninger et al. [4], Wieninger et al. [4] and Devillers [6] were not statistically significant; b) the other calculated differences were statistically significant at the 0.01 significance level. Assessment of molasses sugar formation according to different formulas can be very different in the same sugarbeet material (11).

Table 6. LSD test

Differences between molasses sugar	t _{0.05,354}	t _{0.01,354}	LSD _{0.05}	LSD _{0.01}
$S_{M, Bubnik} - S_{M, Huijbregts}$	0.35**			
$S_{M, Bubnik} - S_{M, Wieninger}$	0.41**			
$S_{M, Bubnik} - S_{M, Devillers\ 88}$	0.42**			
$S_{M, Bubnik} - S_{M, Buchholz}$	0.55**			
$S_{M, Bubnik} - S_{M, Reinefeld}$	0.84**			
$S_{M, Huijbregts} - S_{M, Wieninger}$	0.06			
$S_{M, Huijbregts} - S_{M, Devillers\ 88}$	0.07			
$S_{M, Huijbregts} - S_{M, Buchholz}$	0.20**	1.960	2.576	0.078
$S_{M, Huijbregts} - S_{M, Reinefeld}$	0.49**			0.103
$S_{M, Wieninger} - S_{M, Devillers\ 88}$	0.01			
$S_{M, Wieninger} - S_{M, Buchholz}$	0.14**			
$S_{M, Wieninger} - S_{M, Reinefeld}$	0.43**			
$S_{M, Devillers\ 88} - S_{M, Buchholz}$	0.13**			
$S_{M, Devillers\ 88} - S_{M, Reinefeld}$	0.42**			
$S_{M, Buchholz} - S_{M, Reinefeld}$	0.29**			

** significant difference at the 0.01 significance level

CONCLUSIONS

The research work has dealt with assessment of molasses sugar loss in sugarbeet produced in cultivar micro trials in 2009. year. Molasses sugar was calculated by formulas that included: potassium, sodium and α -amino-N, which were determined in the routine analysis of sugarbeet brei.

On the basis of the results the following conclusions were drawn:

- Investigations were applied on the sugarbeet of very different composition and insufficiently alkalinity reserve.
- The use of different formulas to evaluate beet quality can result in the same beet material being assessed very differently.

- The difference between molasses sugar according to Huijbregts [8] and Wieninger et al. [4], Huijbregts [8] and Devillers [6], Wieninger et al. [4] and Devillers [6] were not statistically significant. The other calculated differences were statistically significant at the 0.01 significance level.
- This indicates that there is no evaluation of the sugarbeet processing quality that gives an absolute value. Evaluation is nevertheless compulsory because of the new cultivar selection and the relative variation in the processing quality of the beet delivered to sugar factory.

Acknowledgements

This work was supported by Ministry of Science and Technology, The Republic of Serbia.

Symbols

S_M'	Sugar in molasses in g/100 g beet sucrose
$[K + Na]'$	Content of potassium and sodium in mmol/100 °Z
$[\alpha-N]'$	Content of α -amino nitrogen in mmol/100 °Z
S_M	Sugar in molasses in g/100 g beet
$[K + Na]$	Content of potassium and sodium in mmol/100 g beet
$[\alpha-N]$	Content of α -amino nitrogen in mmol/100 g beet

References

1. Poel, P.W. van der, Schiweck, H., Schwartz, T. *Sugar Technology-Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. A. Bartens: Berlin, 1998, pp 216-225, 486-488
2. Mahn, K., Hoffmann C., Märlander, B. Distribution of quality components in different morphological sections of sugar beet (*Beta vulgaris* L.), *European Journal of Agronomy*, 2002, 17, 29-39
3. Milić, M. et al. *Metode za laboratorijsku kontrolu procesa proizvodnje fabrika šećera*, Tehnološki fakultet, Zavod za tehnologiju šećera: Novi Sad, 1992, pp 91-93, 161-162, 171-172
4. Wieninger, L., Kubadinow, N. Beziehungen zwischen Rübenanalysen und technischer Bewertung von Zuckerrüben, *Zucker*, 1971, 24, 599-604
5. Reinefeld, E., Emmerich, A., Baumgarten, G., Winner, C., Beiß, U. Zur Voraussage des Melassezuckers aus Rübenanalysen, *Zucker*, 1974, 27, 2-12
6. Devillers, P. Prévion du sucre mélasse, *Sucrierie Francaise*, 1988, 129, 190-200
7. Buchholz, K., Märlander, B., Puke, H., Glattkowski, H., Thielecke, K. Neubewertung des technischen Wertes von Zuckerrüben, *Zuckerindustrie*, 1995, 120, 113-121
8. Huijbregts, A.W.M. New Dutch sugar recovery formula for sugar beet, *Zuckerindustrie*, 1999, 124, 698-701
9. Bubnik, Z., Kadlec, P. Vyhodnocení kvality cukrovky pomocí krystalizačních testů s těžkou štávkou, *Chemické Listy*, 2002, 96, 625-630
10. Hadživuković, S. *Statistički metodi*, Poljoprivredni fakultet, Institut za ekonomiku poljoprivrede i sociologiju sela: Novi Sad, 1991, p 213, 535-536, 534
11. Mahn, K., Hoffmann C. Points relating to the estimation of the sugar in molasses in qualitatively heterogenous sugarbeet material, *Zuckerindustrie*, 2001, 126, 120-128



APPLICATION OF ENZYMES IN THE TEXTILE INDUSTRY : A REVIEW

PRIMENA NA ENZIMI VO TEKSTILNATA INDUSTRIJA : PREGLED

Kiro Mojsov¹

¹*Technological-technical Faculty, Probistip, University "Goce Delcev" Stip, Makedonija*

Tehnolosko-tehnicki fakultet, Probistip, Univerzitet "Goce Delcev" Stip, Makedonija

kiro.mojsov@ugd.edu.mk

Abstract

The use of enzymes in textile industry is one of the most rapidly growing field in industrial enzymology. The enzymes used in the textile field are amylases, catalase, and laccase which are used to removing the starch, degrading excess hydrogen peroxide, bleaching textiles and degrading lignin. The use of enzymes in the textile chemical processing is rapidly gaining globally recognition because of their non-toxic and eco-friendly characteristics with the increasinly important requirements for textile manufactures to reduce pollution in textile production. The application of cellulases for denim finishing and lactases for decolourization of textile effluents and textile bleaching are the most recent commercial advances. The use of enzyme technology is attractive because enzymes are highly specific and efficient, and work under mild conditions. Furthermore, the use of enzymes results in reduced process times, energy and water savings, improved product quality and potential process integration. The aim is to provide the textile technologist with an understanding of enzymes and their use with textile materials.

Key words: Enzymes, application, textile industries, eco-friendly characteristics.

Izvod

Upotrebata na enzimi vo tekstilnata industrija e edno od najbrzo rastečko podracje vo industriskata enzimologija. Enzimi koi se upotrebuвани vo tekstilното podračje se amilazi, katalazi, i lakazi za odstranuvanje na skrob, degradiranje na višokot vodoroden peroksid, belenje na tkaenini i degradiranje na ligninot. Upotrebata na enzimate vo tekstilnite hemiski procesi e brzo steknuvanje na globalno priznavanje zatoa što nivnata neotrovnost i ekološki karakteristiki se baranja od zgolemena važnost za tekstilnite fabрики da go namalat zagađuvanjeto vo tekstilното proizvodstvo. Primenata na celulazite vo završnicata na platnoto za farmerki i laktazite za obezbojuvanje na tekstilnite otpadni materii i tekstilno belenje se najskorešni komercijalni prednosti. Upotrebata na enzimnata tehnologija e atraktivna zatoa što enzimate se mnogu specifični i efikasni, i reagiraat pod blagi uslovi. Osven toa, upotrebata na enzimate rezultira vo namaleni procesni vremenja, zašteda na energija i voda, zgolemuvanje na proizvodniot kvalitet i potencijal na proizvodna integracija. Celta e da se obezbedi tekstilniot tehnolog so znaenje za enzimate i nivnata upotreba so tekstilnite materiali.

Ključne riječi: Enzimi, primena, tekstilni industrii, ekoloski karakteristiki.

Introduction

Enzymes were discovered in the second half of the nineteenth century, and since then have been extensively used in several industrial processes. Enzymes are generally globular proteins and like other proteins consist of long linear chains of amino acids that fold to produce a three-dimensional product. Each unique amino acid sequence produces a specific structure, which has unique properties. Enzymes are extremely efficient and highly specific biocatalysts. Commercial sources of enzymes are obtained from three primary sources, i.e., animal tissue, plants and microbes. These naturally occurring enzymes are quite often not readily available in sufficient quantities for food applications or industrial use. However, by isolating microbial strains that produce the desired enzyme and optimizing the conditions for growth, commercial quantities can be obtained. This technique, well known for more than 3,000 years, is called fermentation. Most of the industrial enzymes are produced by a relatively few microbial hosts like *Aspergillus* and *Trichoderma* fungi, *Streptomyces* fungi imperfecti and *Bacillus* bacteria. Yeasts are not good producers of extracellular enzymes and are rarely used for this purpose. There is a large number of microorganisms which produce a variety of enzymes (Boyer, 1971; Fersht, 2007). Microorganisms producing enzymes of textile importance are listed Table 1.

Due to constantly increasing level of pollutants governments of many countries imposing stricter limitations on release of pollutants. Therefore there is ever increasing demand for clean processes i.e. processes which either cause no pollution or less pollution. Textile industry particularly the chemical processing sector always has a major share in the global pollution. Enzymes play key role in such alternative processes. Use of enzymes in textile started as long as a century ago.

Today enzymes have become an integral part of the textile processing. There are two well-established enzyme applications in the textile industry. Firstly, in the preparatory finishing area amylases are commonly used for desizing process and secondly, in the finishing area cellulases are used for softening, bio-stoning and reducing of pilling propensity for cotton goods. At present, applications of pectinases, lipases, proteases, catalases, xylanases etc., are used in textile processing. There are various applications which entail enzymes included fading of denim and non-denim, bio-scouring, bio-polishing, wool finishing, peroxide removal, decolourization of dyestuff, etc. (Cavaco-Paulo and Gubitz, 2003; Chelikani et al., 2004; Barrett et al., 2003; Sharma, 1993; Nalankilli, 1998; Shenai, 1990).

Enzymes, classification, action and properties

Enzymes are biocatalyst, and by their mere presence, and without being consumed in the process, enzymes can speed up chemical processes that would otherwise run very slowly. After the reaction is complete, the enzyme is released again, ready to start another reaction. Usually most enzymes are used only once and discarded after their catalytic action.

Enzymes are very specific in comparison to inorganic catalysts such as acids, bases, metals and metal oxides. Enzyme can break down particular compounds. The molecule that an enzyme acts on is known as its substrate, which is converted into a product or products. For each type of reaction in a cell there is a different enzyme and they are classified into six broad categories namely hydrolytic, oxidising and reducing, synthesising, transferring, lytic and isomerising. The essential characteristic of enzymes is catalytic function. Consequently, the original attempt to classify enzymes was done according to function. The International Commission on Enzymes (EC) was established in 1956 by the International Union of Biochemistry (IUB), in consultation with the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), to put some order to the hundreds of enzymes that had been discovered by that point and establish a standardized

terminology that could be used to systematically name newly discovered enzymes. The EC classification system is divided into six categories of basic function:

- EC1 Oxidoreductases: catalyze oxidation/reduction reactions.
- EC2 Transferases: transfer a functional group.
- EC3 Hydrolases: catalyze the hydrolysis of various bonds.
- EC4 Lyases: cleave various bonds by means other than hydrolysis and oxidation.
- EC5 Isomerases: catalyze isomerization changes within a single molecule.
- EC6 Ligases: join two molecules with covalent bonds.

Each enzyme is described by a sequence of four numbers preceded by "EC". The first number broadly classifies the enzyme based on its mechanism.

Enzymes can work at atmospheric pressure and in mild conditions with respect to temperature and acidity (pH). Most enzymes function optimally at a temperature of 30°C-70°C and at pH values, which are near the neutral point (pH 7). Enzyme processes are potentially energy saving and save investing in special equipment resistant to heat, pressure or corrosion. Due to their efficiency, specific action, the mild conditions in which they work and their high biodegradability, enzymes are very well suited for a wide range of industrial applications.

Enzymes work only on renewable raw materials. Fruit, cereals, milk, fats, cotton, leather and wood are some typical candidates for enzymatic conversion in industry. Enzymes are used in the textile industry because they accelerate reactions, act only on specific substrates, operate under mild conditions, are safe and easy to control, can replace harsh chemicals and enzymes are biologically degradable i.e. biodegradable (Uhlig, 1991; Ruttloff, 1994).

Properties of enzymes used in textiles

1. Enzyme accelerates the reaction

- An enzyme accelerates the rate of particular reaction by lowering the activation energy of reaction
- The enzyme remains intact at the end of reaction by acting as catalyst

2. Enzymes operate under milder condition

- Each enzyme have optimum temperature and optimum pH i.e. activity of enzyme at that pH and temperature is on the peak
- For most of the enzyme activity degrades on the both sides of optimum condition

3. Alternative for polluting chemicals

- Enzymes can be used as best alternative to toxic, hazardous, pollution making chemicals
- Also some pollutant chemicals are even carcinogenic. When we use enzymes there is no pollution

4. Enzyme acts only on specific substrate

- Most enzymes have high degree of specificity and will catalyse the reaction with one or few substrates
- One particular enzyme will only catalyse a specific type of reaction. Enzymes used in desizing do not affect cellulose hence there is no loss of strength of cotton

5. Enzyme are easy to control

- Enzymes are easy to control because their activity depends upon optimum condition

6. Enzymes are biodegradable

- At the end of reaction in which enzymes used we can simply drain the remaining solution because enzymes are biodegradable and do not produce toxic waste on degradation hence there is no pollution

Enzyme applications in textile preparatory process

Especially in textile manufacturing the use of enzymes has a long tradition. Enzymes used in textile and their effects are shown in Table 2. The current application in the textile industry involves mainly hydrolases and now to some extent is oxidoreductase. The Tables 3 and 4 exemplify such textile applications. The enzymatic desizing of cotton with α -amylases is state-of-the-art since many decades (Marcher et al., 1993). Moreover, cellulases, pectinases, hemicellulases, lipases and catalases are used in different cotton pre-treatment and finishing processes (Meyer-Stork, 2002). Other natural fibers are also treated with enzymes. Examples are the enzymatic degumming of silk with sericinases (Gulrajani, 1992), the felt-free-finishing of wool with proteases (Fornelli, 1994) or the softening of jute with cellulases and xylanases (Kundu et al., 1991). In future, also synthetic fibers such as polyester (Yoon et al., 2002) or polyacrylonitrile (Tauber et al., 2001) will be modified by an enzymatic treatment. The application of enzymes has many advantages compared to conventional, non-enzymatic processes. Enzymes can be used in catalytic concentrations at low temperatures and at pH-values near to neutral (Uhlig, 1991; Ruttloff, 1994). Besides cellulose cotton contains in the so-called primary wall natural compounds such as pectins, hemicelluloses, proteins, waxes and lignin, which can impair the finishing results. In conventional pre-treatment these substances are removed by a strong alkaline treatment at high temperatures after the enzymatic desizing of raw cotton fabrics with α -amylasees. This inspecific alkaline scouring process has a high energy, water and alkali consumption and can also cause a damage of the cellulosic material (N.N., 2002).

Enzymatic Desizing

In the textile industry amylases are used to remove starch-based size for improved and uniform wet processing. Amylase is a hydrolytic enzyme which catalyses the breakdown of dietary starch to short chain sugars, dextrin and maltose. The advantage of these enzymes is that they are specific for starch, removing it without damaging to the support fabric. An amylase enzyme can be used for desizing processes at low-temperature (30-60°C) and optimum pH is 5,5-6,5 (Cavaco-Paulo and Gübitz, 2003).

Enzymatic Scouring (Bioscouring)

Scouring is removal of non-cellulosic material present on the surface of the cotton. In generally cellulase and pectinase are combined and used for Bioscouring. In this pectinase destroy the cotton cuticle structure by digesting the pectin and removing the connection between the cuticle and the body of cotton fibre whereas cellulase can destroy cuticle structure by digesting the primary wall cellulose immediately under the cuticle of cotton. Biological Oxygen Demand (BOD) and Chemical Oxygen Demand (COD) of enzymatic scouring process are 20-45 % as compared to alkaline scouring (100 %). Total Dissolved Solid (TDS) of enzymatic scouring process is 20-50% as compared to alkaline scouring (100%). Handle is very soft in enzymatic scouring compared to harsh feel in alkaline scouring process. Enzymatic scouring makes it possible to effectively scour fabric without negatively affecting the fabric or the environment. It also minimises health risks once operators are not exposed to aggressive chemicals (Pawar et al., 2002).

Enzymatic Bleaching

The purpose of cotton bleaching is to decolourise natural pigments and to confer a pure white appearance to the fibres. Mainly flavonoids are responsible for the colour of cotton (Hedin et al., 1992; Ardon et al., 1996). The most common industrial bleaching agent is hydrogen peroxide. Conventional preparation of cotton requires high amounts of alkaline chemicals and consequently, huge quantities of rinse water are generated. However, radical reactions of bleaching agents with the fibre can lead to a decrease in the degree of polymerisation and, thus, to severe damage. Therefore, replacement of hydrogen peroxide by an enzymatic bleaching system would

not only lead to better product quality due to less fibre damage but also to substantial savings on washing water needed for the removal of hydrogen peroxide. An alternative to this process is to use a combination of suitable enzyme systems. Amyloglucosidases, pectinases, and glucose oxidases are selected that are compatible concerning their active pH and temperature range.

Tzanov et al. (2003) reported for the first time the enhancement of the bleaching effect achieved on cotton fabrics using laccases in low concentrations. In addition, the short time of the enzymatic pre-treatment sufficient to enhance fabric whiteness makes this bio-process suitable for continuous operations. Also, Pereira et al. (2005) showed that a laccase from a newly isolated strain of *T. hirsuta* was responsible for whiteness improvement of cotton most likely due to oxidation of flavonoids. More recently, Basto et al. (2006) proposed a combined ultrasound-laccase treatment for cotton bleaching. They found that the supply of low ultrasound energy (7W) enhanced the bleaching efficiency of laccase on cotton fabrics. Natural fabrics such as cotton are normally bleached with hydrogen peroxide before dyeing. Catalase enzyme is used to break down hydrogen peroxide bleaching liquor into water molecules and less reactive gaseous oxygen. Compared with the traditional clean-up methods, the enzymatic process results in cleaner waste water or reduced water consumption, a reduction of energy and time.

Biopolishing

Biopolishing is a finishing process that improves fabric quality by mainly reducing fuzziness and pilling property of cellulosic fibre. The objective of the process is elimination of micro fibrils of cotton through the action of cellulase enzyme (Stewart, 2005; Cavaco-Paulo, 1998; Cavaco-Paulo et al., 1996; Lenting and Warmoeskerken, 2001). The main characteristics imparted to the fabric during biopolishing treatment are as follow:

- Cleaner surface is obtained conferring a cooler feel.
- Lustre is obtained as a side effect
- Fabric obtains softer feel.
- Tendency of the fabric to pill ends.

Enzymatic treatment to denim

Denim is heavy grade cotton. In this dye is mainly adsorbed on the surface of the fibre. That is why fading can be achieved without considerable loss of strength. In traditional process sodium hypochlorite or potassium permanganate was used called as pumice stones (Pedersen and Schneider, 1998). Disadvantage of these method are as follows:

- Pumice stones cause large amount of back-staining.
- Pumice stones are required in very large amount.
- They cause considerable wear and tear of machine.

These disadvantages lead to give rise the process of use of enzymes. Cellulase enzyme is used in denim washing. Cellulase works by loosening the indigo dye on the denim in a process know as "Bio-Stonewashing". A small dose of enzyme can replace several kilograms of pumice stones. The use of less pumice stones results in less damage to garment, machine and less pumice dust in the laundry environment.

More recently, some authors showed that laccase was an effective agent for stone-washing effects of denim fabric with and without using a mediator (Campos et al., 2001; Pazarloglu et al., 2005).

Conclusion

These are just a few applications of Biotechnology, however many such potentials are yet to be explored. Biotechnology finds wide application in textiles and it will prove to be a boon to the ever-changing conditions of the ecology as well as economy.

Pollution free processes are gaining ground all over the world. In this scenario, enzymes emerging as the best alternative to the polluting textile processing methods. Enzymes are not only beneficial from ecological point of view but they are also saving lot of money by reducing water

and energy consumption which ultimately reduce the cost of production. It seems that in the future it will be possible to do every process using enzymes.

The use of various enzymes in the early stages of development but their innovative applications are increasing and spreading rapidly into all areas of textile processing. Enzyme producing companies constantly improve their products for more flexible application conditions and a more wide-spread use. The textile industry can greatly benefit from the expanded use of these enzymes as non-toxic, environmentally friendly compounds if their effects on the textile substrate and the basic mechanisms involved are better understood.

As with all chemicals and products, enzymes too have their own merits and limitations. They show specific action without undesirable effects on other components and normally operate under mild temperature and pressure conditions, but at the same time are sensitive to temperature, pH, humidity and contaminants. They often shorten the process cycle reducing time, water consumption and wastewater generation. The main hindrance in using enzymes is their high cost. The textile industry was identified as a key sector where opportunities available from adapting biotechnology are high but current awareness of biotechnology is low. In textile processing the enzyme can be successfully used for preparatory process like desizing, scouring and bleaching. These enzymatic processes give the similar results as that of conventional methods. Though this enzymatic processes we can reduce the water consumption, power energy, pollution, time, and increasing quality.

Enzymes are emerging in a big way in the field of textile wet processing. If their cost can be managed, enzymes can be put to use in a much bigger way for textile processing applications.

References

1. Ardon, O., Kerem, Z., Hadar, Y., Enhancement of laccase activity in liquid cultures of the ligninolytic fungus *Pleurotus ostreatus* by cotton stalk extract, *J. Biotechnol.*, 1996, 51, 201-207
2. Barrett, A.J., Rawlings, N.D., Woessner, J.F., *The handbook of proteolytic enzymes*, 2nd ed. Academic Press, 2003, ISBN 0-12-079610-4
3. Basto, C., Tzanov, T., Cavaco-Paulo, A., Combined ultrasound-laccase assisted bleaching of cotton. *Ultrason Sonochem.*, In Press, 2007, 14, 350-354
4. Boyer, P.D., *The enzymes*, 3rd ed., Academic Press, Inc., New York, 1971, Vol.5
5. Campos, R., Kandelbauer, A., Robra, K.H., Cavaco-Paulo, A., Gubitz, G.M., Indigo degradation with purified laccases from *Trametes hirsuta* and *Sclerotium rolfsii*, *J. Biotechnol.*, 2001, 89, 131-139
6. Cavaco-Paulo, A., Almedia, L., Bishop, D., *Textile Res. J.*, 1996, 66(5), 287-294
7. Cavaco-Paulo, A., *Carbohydrate Polymers*, 1998, 37, 273-277
8. Cavaco-Paulo, A., Gubitz, G.M., *Textile Processing with Enzymes*, Woodhead Publishing Ltd, England, 2003, ISBN 0-8493-1776-2
9. Chelikani, P., Fita, I., Loewen, P.C., Diversity of structures and properties among catalases, *Cell. Mol. Life Sci.*, 2004, 61(2), 192-208
10. Fersht, A., Enzyme structure and mechanism, San Francisco: Brenda, W.H., *The comprehensive enzyme information system*, 2007, 50-2. [ISBN 0-7167-1615-1](#)
11. Fornelli, S., *Melliand Textilber*, 1994, 75, 120-125
12. Gulrajani, M.L., *Rev. Prog. Coloration*, 1992, 22, 79-89
13. Hedin, P.A., Jenkins, J.N., Parrot, W.L., Evaluation of flavonoids in *Gossypium arboreum* (L.) cottons as potential source of resistance to tobacco budworm, *J. Chem. Ecol.*, 1992, 18, 105-114
14. Kundu, A.B., Ghosh, B.S., Chakrabarti, S.K., Ghosh, B.L., *Textile Res. J.*, 1991, 61, 720-723
15. Lenting, H.B., Warmoeskerken, M.M.C.G., *Journal of Biotechnology*, 2001, 89, 227-232

16. Marcher, D., Hagen, H.A., Castelli, S., ITB Veredlung, 1993, 39, 20-32
17. Meyer-Stork, L.S., *Maschen-Industrie*, 2002, 52, 32-40
18. Nalankilli, G., *Colourage*, 1998, 45(10), 17-19
19. N.N., Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry, European Integrated Pollution Prevention and Control(IPPC) Bureau, European Commission, 2002
20. Pazarloglu, N.K., Sariisik, M., Telefoncu, A., Laccase: production by *Trametes versicolor* and application to denim washing, *Process Biochem*, 2005, 40, 1673-1678
21. Pawar, S.B., Shah, H.D., Andhorika, G.R., *Man-Made Textiles in India*, 2002, 45(4), pp.133
22. Pedersen, A.H., Schneider, P.N.N., US Pat. 5795855 A. US-Patent, 1998
23. Pereira, L., Bastos, C., Tzanov, T., Cavaco-Paulo, A., Gubitz, G.M., Environmentally friendly bleaching of cotton using laccases, *Environ. Chem. Lett.*, 2005, 3, 66-69
24. Ruttloff, H., *Industrielle Enzyme*, Behr's Verlag, Hamburg, 1994
25. Sharma, M., *Colourage*, 1993, 40(1), 13-17
26. Shenai, V.A., *Technology of Fibres: Technology of Textile Processing*, Sevak pub., Vol. I, Edition III, 1990
27. Steward, M.A., *Biopolishing Cellulosic Nonwovens*, PhD Thesis, North Carolina State University, 2005
28. Tauber, M., Gubitz, G., Cavaco-Paulo, A., *AATCC Review*, 2001, 2, 33-36
29. Tzanov, T., Basto, C., Gubitz, G.M., Cavaco-Paulo, A., Laccases to Improve the Whiteness in a Conventional Bleaching of Cotton, *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, 288, 807-810
30. Uhlig, H., *Enzyme arbeiten für uns*, Hanser, C., Verlag, Hamburg, 1991

Table captions

Table 1. Microorganisms producing enzymes of textile important

Table 2. Enzymes used in textile and their effects

Table 3. Application of hydrolase enzyme in fabric preparation

Table 4. Application of oxidoreductase in fabric preparation

Table 1. Microorganisms producing enzymes of textile important

Microorganisms	Enzymes
1. Bacteria	
<i>Bacillus subtilis</i>	Amylase
<i>B. coagulans</i>	α -amylase
<i>B. licheniformis</i>	α -amylase, protease
2. Fungi	
<i>A. niger</i>	Amylases, protease, pectinase, glucose oxidase
<i>A. oryzae</i>	Amylases, lipase, protease
<i>Candela lipolytica</i>	Lipase
<i>P. notatum</i>	Glucose oxidase
<i>Rhizopus sp.</i>	Lipase
<i>Trichoderma reesei</i>	Cellulase
<i>T. viride</i>	Cellulase
<i>Ascomycetes</i>	α -amylase
<i>Basidiomycetes</i>	α -amylase
<i>Aspergillus sp.</i>	Pectinase, lipase

Table 2. Enzymes used in textile and their effects

Enzyme	Effect
Amylase	Desizing
Cellulases and Hemicellulases	Biostoning of jeans Desizing of CMC Stylish effect on cellulose fibres
Pectinase	Scouring of vegetable as well as bast fibres e.g. cotton, jute
Proteases	Scouring of animal fibres, degumming of silk and modification of wool properties
Lipases	Elimination of fat and waxes

Table 3. Application of hydrolase enzyme in fabric preparation

Enzyme Name	Substrate	Textile Application
Amylase	Starch	Starch desizing
Cellulase	Cellulose	<ul style="list-style-type: none"> • Stone wash-Bio-polishing (Bio-singeing) • Bio finishing for handle modification • Carbonization of wool
Pectinase	Pectin	Bio scour replacing caustic
Catalase	Peroxides	In situ peroxide decomposition without any rinse in bleach bath
Lipase	Fats and oils	Improve hydrophilicity of PET in Place of alkaline hydrolysis

Table 4. Application of oxidoreductase in fabric preparation

Enzyme Name	Substrate	Textile Application
Laccase	Colour Chromophore and pigments	<ul style="list-style-type: none"> • Discoloration of coloured effluent chromophore • Bio-bleaching of lignin containing and pigments fibres like kenaf and jute • Bio-bleaching of indigo in denim for various effects
Peroxidase	Colour Chromophore and pigments	Bio-bleaching of wood pulp
Glucose	Pigments	In situ generation of H ₂ O ₂ and bio-bleaching of cotton

Coresondence to : Mr Kiro Mojsov, Technological-technical Faculty, Probistip, University “Goce Delcev” Stip, P.O.Box 201, MK-2000, R. Macedonia; e-mail : kiro.mojsov@ugd.edu.mk ++389 32-550-102; ++389 32-550-901; ++389 32-550-913 (work); ++389 43-226-731 (home); ++389 70-854-246 (mobile); ++389 32-550-001(fax); the postal address is as follows:

Kiro Mojsov

Cvetan Arsov 45

MK-1400, Veles

R. Macedonia



OXIDATION STABILITY OF SYNTHETIC ESTERS BASED HYDRAULIC FLUIDS OKSIDACIONA STABILNOST HIDRAULIČNIH FLUIDA NA BAZI SINTETIČKIH ESTARA

Marica Dugić¹, Pero Dugić¹, Radmila Macura²

¹Oil Refinery Modriča

²Faculty of Natural Sciences and Mathematics

¹Rafinerija ulja Modriča

²Prirodno-matematički fakultet Banja Luka

majad@modricaoil.com, pero@modricaoil.com; radmilamacura@yahoo.com;

Abstract

In the last few years there is increased usage of biodegradable hydraulic fluids, especially in mining, agricultural and forestal mechanisation. In newer generation formulations of these fluids, natural and synthetic esters from renewable sources are used.

Beside need for good biodegradability, hydraulic fluids based on esters must fulfill other application quality demands, with usage period being as long as possible.

Testing have shown that drawback of natural and some of synthetic esters is insufficient oxidation and hydrolytic stability. That is in particular expressed with demanding application conditions, such as higher working temperatures and pressures, and presence of air, metals and water.

Because of that, many researchers are studying the problem of oxidation and hydrolytic stability and the possibility of improving that characteristics.

In the paper are presented results of research of oxidation and hydrolytic stability of own biodegradable fluids formulations.

Keywords: oxidation stability, biodegradable hydraulic fluids, synthetic esters

Izvod

U posljednjih nekoliko godina u porastu je upotreba biorazgradivih hidrauličnih fluida, pogotovo u rudarskoj, poljoprivrednoj i šumarskoj mehanizaciji. U formulacijama novije generacije ovih fluida koriste se prirodni i sintetički estri koji su dobiveni iz obnovljivih sirovina.

Pored uslova za dobrom biorazgradivosti, hidraulični fluidi na bazi estara moraju ispunjavati i ostale primjenske zahtjeve kvaliteta, uz što duži period upotrebe.

Ispitivanja su pokazala da je nedostatak prirodnih kao i nekih sintetičkih estara nedovoljna stabilnost na oksidaciju i hidrolizu. To je posebno izraženo kod zahtjevnijih uslova primjene, kao što su povišene radne temperature i pritisci, uz prisustvo vazduha, metala i vode.

Zbog toga brojni istraživači izučavaju problem oksidacione i hidrolitičke stabilnosti i istražuju mogućnosti poboljšanja tih karakteristika.

U radu su dati rezultati istraživanja stabilnosti na oksidaciju i hidrolizu vlastitih formulacija biorazgradivih fluida.

Ključne riječi: stabilnost na oksidaciju, biorazgradivi hidraulični fluidi, sintetički estri

1. UVOD

Kako je povećana svijest o štetnom uticaju velike količine maziva koja dopijevaju u okolinu, neke zemlje su već počele ograničavati upotrebu proizvoda na osnovu mineralnog ulja, pogotovo na osjetljivim područjima gdje se zahtijeva upotreba biorazgradivih maziva. U posljednje vrijeme je doneseno dosta regionalnih i međunarodnih zakona koji postavljaju zahtjeve za maziva koje moraju ispuniti. Ta maziva pored biorazgradivosti moraju zadovoljiti još i zahtjeve za ekotoksičnost, bioakumulativnost, mogućnost obnovljivosti, uticaj na bezbjednost i zaštitu zdravlja ljudi.

Uticaj estara na okolinu je opsežno ispitivan i došlo se je do zaključka da oni imaju zaista nisku toksičnost. Upravo radi tih osobina našli su primjenu u ekološki prihvatljivim mazivima.

Hidraulični fluidi predstavljaju glavnu grupu proizvoda u oblasti bio maziva. Bio hidraulični fluidi se primjenjuju u hidrauličnim uređajima koji se koriste u ekološki osjetljivim područjima (poljoprivreda, šumarstvo), obzirom na česte havarije hidrauličnih instalacija i curenja u okolinu. Svaka havarija na hidrauličnim instalacijama neminovno dovodi do ispuštanja određene količine fluida u okolinu i zbog toga je važno da se koriste biorazgradivi fluidi. Oni moraju biti biorazgradivi i proizvedeni uz učešće sirovina iz obnovljivih izvora (prema ISO 15380, HEES hidraulični fluidi koji su na bazi sintetičkih estara).

Postoje tri tržišna segmenta za biohidrauliku definisana prema tipu opreme i radnim temperaturama.

Za blage uslove i velike gubitke maziva u okolinu kod opreme koja radi do 60 °C (uglavnom oprema za farme) koriste se biljna ulja.

Za srednje uslove u temperaturnom području do 100 °C, uglavnom u šumarstvu, koriste se najčešće TMP oleati sa visokim sadržajem obnovljivih sirovinskih materijala.

Međutim, neke primjene, kao u građevinarstvu, zahtijevaju fluide sa produženim životnim vijekom i na radnim temperaturama iznad 100 °C. (TMP = trimetilolpropan)

2. TEORETSKI DIO

Razvoj biorazgradivih fluida sa visokom termalnom i oksidacionom stabilnosti je glavni izazov za proizvođače maziva. To je posebno važno za hidraulične fluide u opremi koja je namijenjena vanjskoj upotrebi, pri čemu moraju biti ispunjeni zahtjevi pumpabilnosti u širokom opsegu temperatura okoline.

Za proučavanje uticaja hemijske strukture na osobine estara istraživanja u cilju postizanja većeg stepena biorazgradivosti idu u dva pravca:

Prvi pravac je poboljšanje TMP oleata korištenjem masnih kiselina većeg stepena zasićenosti, smanjenjem prosječne dužine alkilnih lanaca i smanjenjem simetrije molekula. Na ovaj način moguće je dobiti estre koji imaju porijeklo iz obnovljivih sirovina od 85%, a oksidaciona stabilnost i niskotemperaturne karakteristike bolje od standardnih TMP oleata.

Drugi pravac je upotreba neopentil poliol alkohola i zasićenih kiselina za dobijanje estara optimalne termo-oksidacione stabilnosti i biorazgradivosti. Ovaj postupak značajno smanjuje korištenje sirovina iz obnovljivih izvora, ali dovodi do razvoja proizvoda koji kombinuje dobru biorazgradivost sa optimalnom termo-oksidacionom stabilnosti u odnosu na hidraulične fluide na bazi mineralnih ulja. (1)

Što se tiče hidrolitičke i oksidacione stabilnosti, bazni fluidi pokazuju slijedeće smanjenje:

Zasićeni poliol > diestri > modifikovani TMP oleati > standardni TMP oleati > suncokretovo ulje sa visokim sadržajem oleinske kiseline > repičino ulje.

2.1. Termalna i oksidaciona stabilnost estara

Estarska veza je veoma stabilna i određivanje jačine veze pokazuje da je termalno stabilnija od C – C veze. Testovi oksidacije ponekad pokazuju da čisti estri imaju oksidacionu stabilnost sličnu ili malo lošiju nego mineralna ulja, koja sadrže jedinjenja koja se ponašaju kao antioksidanti.

Oksidaciona i termalna stabilnost estarskih msaziva zavisi od:

- prisustva vodonika na beta-ugljeniku (ovo se izbjegava upotrebom poliol estara)
- broja i tipa prisutnih vodonika; stabilnost je u opadajućem nizu, kako slijedi:
– $\text{CH}_3 > -\text{CH}_2 > \text{CH} -$;

prema tome:

- linearni estri su stabilniji nego razgranati
- kratkolančani kiseli estri su stabilniji nego dugolančani
- stabilnosti korištenog alkohola za proizvodnju poliol estara; u opadajućem nizu po stabilnosti je: $\text{PE} > \text{DiPE} > \text{TMP} > \text{NPG}$
- stepena aromatičnosti
- stepena nezasićenja
- tipa i nivoa doziranja aditiva

Prednosti u termalnoj stabilnosti poliol estara u odnosu na diestre je ispitivana u mnogo slučajeva. Otkriveno je da odsustvo atoma vodonika na beta-ugljeniku alkoholnog dijela estra daje odličnu termalnu stabilnost. Prisustvo takvih atoma vodonika omogućava povoljniji mehanizam dekompozicije preko šestočanih cikličnih međuprodukata koji stvaraju kiseline i alkene. Kada se beta-atomi vodonika zamijene sa alkil grupama, ovaj mehanizam se ne može primjenjivati. Do dekompozicije dolazi preko reakcije sa slobodnim radikalima. Ovaj tip dekompozicije zahtijeva više energije i do njega može doći samo pri visokim temperaturama.

Tipične početne temperature na kojima dolazi do termalne degradacije za diestre iznosi 275 °C, a za poliol estre 315 °C. Prisustvo određenih metala može smanjiti ove stabilnosti za 50 °C. U praksi se npr. takva reakcija dešava sa poliol estrima sa livenim gvožđem i ugljeničnim čelikom (kvalitet kao za ventile motora) na temperaturi preko 200 °C. Ova reakcija dovodi do velikog povećanja kiselosti ulja i gubitka mase čelika. Korišćenjem fosfatnih aditiva u velikoj mjeri smanjuje se intenzitet reakcije.

Polioli zasnovani na pentaeritritolu su termalno stabilniji nego polioli zasnovani na TMP, koji su opet stabilniji od onih koji su zasnovani na NPG (neopentil glikol) estru.

Broj i tip vodoničnih veza ima veliki uticaj na oksidacionu stabilnost estara. Opšte je pravilo da lakoća oksidacije C–H veze ide po slijedećem redu: primarni ($-\text{CH}_3$) > sekundarni ($-\text{CH}_2-$) > tercijarni ($-\text{CH}-$) dok su primarne najstabilnije. (2)

Različitim aditivima se može poboljšati oksidaciona stabilnost estarskih maziva.

Kao oksidansi mogu biti fenolni i amini, koji djeluju kao čistači slobodnih radikala.

Antihabajući aditivi, npr. fosfiti mogu djelovati kao izbacivači vodonik peroksida, a fosfati kao pasivatori metala.

Kao deaktivatori metala mogu biti dodani tiadiazoli.

Mješavina antioksidanata, antihabajućih aditiva i deaktivatora metala može imati zajedničko dejstvo.

Neki aditivi mogu smanjiti stabilnost estra. Primjeri za to su:

- aditivi sa visokim kiselinskim brojem (visoka kiselost katalizuje dekompoziciju estra), kao što su pojedini antihabajući i antikorozijski aditivi
- pojedini deaktivatori metala na temp. većoj od 130 °C stvaraju produkte dekompozicije koji destabilizuju estar

Težnje maziva da stvaraju taloge zavise od slijedećih faktora:

- oksidacione stabilnosti maziva
- polarnosti estra (koja utiče na detergentnost i disperzantnost)
- eventualni procesni ostaci
- dodani aditivi

Prisustvo vazduha i metala može imati veliki uticaj na osobinu stvaranja taloga, što se može ispitati pomoću posebnih testova. Oni pokazuju da aromatski ftalati daju bolje rezultate od diestara, a poliol estri bolje od diestara, ftalata i trimelitata. (3)

Reakcije oksidacije maziva koje dovode do stvaranja taloga se mogu katalizovati metalnim površinama. Uloga katalize metalima u oksidaciji estra je dvostruka:

- poboljšava degradaciju molekule estra ubrzavanjem hidro - peroksid dekompozicije

- utiče na kondenzaciju produkata oksidacije koji stvaraju taloge i lakove
- Stepen katalitičke aktivnosti u odnosu na brzinu oksidacije u opadajućem nizu po aktivnosti je:
- nisko legirani čelik > nerđajući čelik > olovo > aluminijum > mesing > bakar
- Stepen katalitičke aktivnosti u odnosu na stvaranje taloga je u opadajućem nizu po aktivnosti:
- nisko ugljenični čelik > nerđajući čelik > aluminijum > mesing > bakar > olovo
- Estri dobijeni od linearnih kiselina većinom imaju više tačke paljenja nego oni nastali od razgranatih lanaca ili mješavine linearnih i razgranatih lanaca. Povećanje molarne mase takođe povećava tačku paljenja. Isparljivost estara zavisi od nekoliko parametara:
- povećanje molarne mase smanjuje isparljivost
 - povećanje stepena grananja povećava isparljivost
 - povećanje polarnosti smanjuje isparljivost
 - estri sa niskom oksidacionom stabilnosti se cijepaju i stvaraju molekule sa manjom molarnom masom

2. 2. Hidrolitička stabilnost estara

Reakcija između čistog estera i vode je veoma spora. Estarska maziva koja sadrže manje od 500 ppm vode mogu se čuvati nekoliko godina na sobnoj temperaturi da ne dođe do bilo kakve reakcije. Da bismo objasnili reakciju hidrolize, potrebno je poznavati slijedeće:

- hemijsku strukturu maziva (stepen grananja)
- karakteristike estera (niska vrijednost kiselinskog i hidroksilnog broja, bez zaostalih katalizatora)
- procentualno učešće, način doziranja i tip aditiva

Kako do hidrolize dolazi preko reakcije katalizovane kiselinom, početne količine kiseline su veoma bitne i kiseli kontaminanti se moraju izbjegavati.

Hidrolitička stabilnost poliola je bolja nego kod diestara. Aromatski diestri su stabilniji nego alkil diestri.

Metali kao što je olovo, mogu imati veliki uticaj na brzinu reakcije hidrolize. Kiseline dobijene hidrolizom mogu reagovati sa metalima i stvarati rastvorljive metalne soli i tako se smanjuje sadržaj kiseline i ograniči brzina reakcije, ali ona se može i povećati jer metalne soli i ponešto sama metalna površina mogu djelovati i kao katalizatori hidrolize.

Fosfatni estri koji se većinom koriste kao antihabajući aditivi manje su hidrolitički stabilni nego estarska maziva.

Antikorozijski i antihabajući aditivi sa visokim kiselinskim brojem mogu imati negativan uticaj na stabilnost estera jer se organske kiseline iz aditiva mogu ponašati kao katalizatori. (3)

Najbolji način da se izbjegne hidroliza je održavanje niske količine vode u sistemu, izbjegavanje visokih temperatura i kontakata sa određenim metalima koji se mogu ponašati kao katalizatori.

3. EKSPERIMENTALNI DIO I DISKUSIJA

Cilj ovoga ispitivanja je dobivanje podataka da li odabrana kombinacija aditiva doprinosi poboljšanju oksidacione i hidrolitičke stabilnosti poliol estara korištenih u formulacijama ekološki prihvatljivim hidrauličnim uljima ISO VG 46, te u kombinaciji poliol estara sa kompleksnim estrom u ISO VG 68. (4)

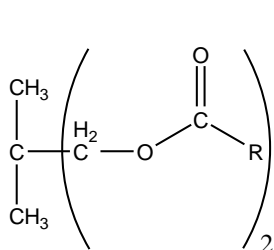
Ispitivano hidraulično ulje ISO VG 46 je formulisano na bazi poliol estera sa dodacima: kombinacije antioksidanata, korozionog inhibitora, deaktivatora za obojene metale i bespepelnog antihabajućeg dodatka sa sadržajem fosfora. (5)

Rezultati analiza poliol estera i kompleksnog estera koji su korišteni u formulacijama su prikazani u Tabeli 1.

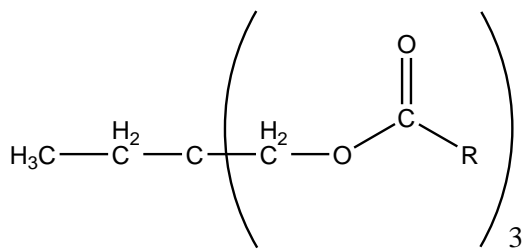
Polioli nastaju reakcijom višefunkcionalnih alkohola sa višefunkcionalnom kiselinom. Dostupni su u velikom opsegu viskoznosti (ISO VG 5-320), ali radi lakšeg formulisanja odabran je ester ISO VG 46. Neopentil glikol i pentaeritriol estri se ponekad nazivaju neopentil polioli pošto su njihove strukture zasnovane na ugljovodoničnom neopentanu. Polioli imaju iste prednosti i nedostatke kao i diestri. Oni su hidrolitički i termalno stabilniji nego diestri. Zbog ovih prednosti

mogu se češće upotrebljavati u formulacijama nego diestri. Polioli su međutim skuplji od diestara. (6)

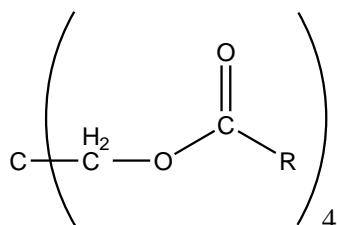
Poliol estri imaju raznoliku primjenu u mazivima, tako da se pored upotrebe u formulisanju ekološki prihvatljivih hidrauličnih fluida koriste i u formulacijama fluida za rashladne i vazdušne kompresore, avijaciju, u biorazgradivim fluidima za obradu metala, uljima za lance, te mazivim mastima.



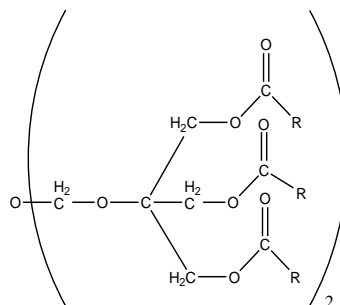
Neopentilglikol estar



Trimetilolpropan estar



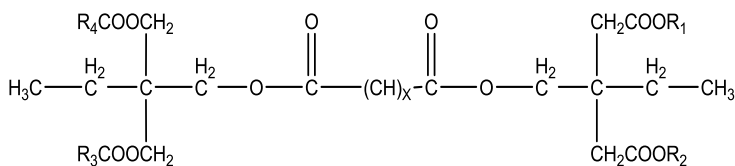
Pentaeritritol estar



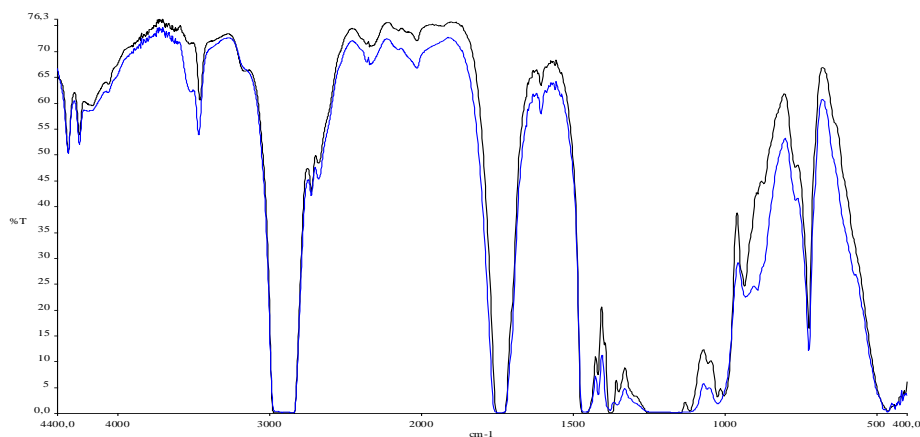
Dipentaeritritol estar

R = Niz od C5 do C18 linearnih ili razgranatih alkil grupa

Slika 1: Hemijske strukture polioli estara



Slika 2. Hemijska struktura kompleksnog estra



Slika 3. IR spektar polioli estra (gornja traka) i sintetskog kompleksnog estra (donja traka)
Tabela 1. Karakteristike estara koji su korišćeni u formulacijama ispitivanih hidrauličnih ulja

		zasićeni poliol estar	kompleksni estar
karakteristika	metoda	ZPE-1	KE-2
kinematska viskoznost na 40°C, mm ² /s	BAS ISO 3104	45,96	505,77
kinematska viskoznost na 100°C, mm ² /s	BAS ISO 3104	8,11	48,24
indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	151	152
tačka tečenja, °C	BAS ISO 3016	-38	- 23
tačka paljenja, °C	ISO 2592	294	332
tačka očvršćavanja, °C		- 45	- 33
gustina na 15°C, g/cm ³	ASTM D 5002	0,90	0,94
jodni broj, g/100 g	SRPS ISO 3361	2	3
saponifikacioni broj, mg KOH/g	BAS ISO 6293	169	216
kiselinski broj, mg KOH/g	ISO 6618	0,04	0,07

Tabela 2. Karakteristike ispitivanih hidrauličnih ulja

karakteristika	metoda	BH ISO VG 46	BH ISO VG 46
kinematska viskoznost na 40°C, mm ² /s	BAS ISO 3104	46,22	72,24
kinematska viskoznost na 100°C, mm ² /s	BAS ISO 3104	8,08	11,39
indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	148	150
tačka tečenja, °C	BAS ISO 3016	-32	- 36
tačka paljenja, °C	ISO 2592	275	274
gustina na 15°C, g/cm ³	ASTM D 5002	0,90	0,94
kiselinski broj, mg KOH/g	ISO 6618	0,17	0,18
smična stabilnost, %	DIN 51382	0	0
Cu korozija, 3h/100°C	ASTM D 130	1 a	1 a
deemulgivnost na 54°C (ulje;voda;emulzija)	ISO 6614	35'(40;40;0)	35'(40;40;0)
sklonost pjenjenju/stabilnost, ml faza I fazaII faza III	ASTM D 892	150/0 30/0 70/0	0/0 30/0 80/0

Na Sl. 1. su prikazane strukturne formule poliol estara, a na Sl. 2. je prikazana strukturna formula kompleksnog estera korištenog kod formulisanja hidrauličnog ulja ISO VG 68. (3), (8) Kompleksni poliolli imaju dobro kontrolisanje viskoznosti stepenom polimerizacije. Oni imaju tu prednost da su i visoko biorazgradivi i da imaju visoku viskoznost. Ovo im omogućava primjenu u uljima za dvotaktne motore. Na žalost, radi velikog broja estarskih veza imaju veliku polarnost. Ako nije taj balans dobro ostvaren, ovo može izazvati problem u kombinaciji sa antihabajućim aditivima. (7)

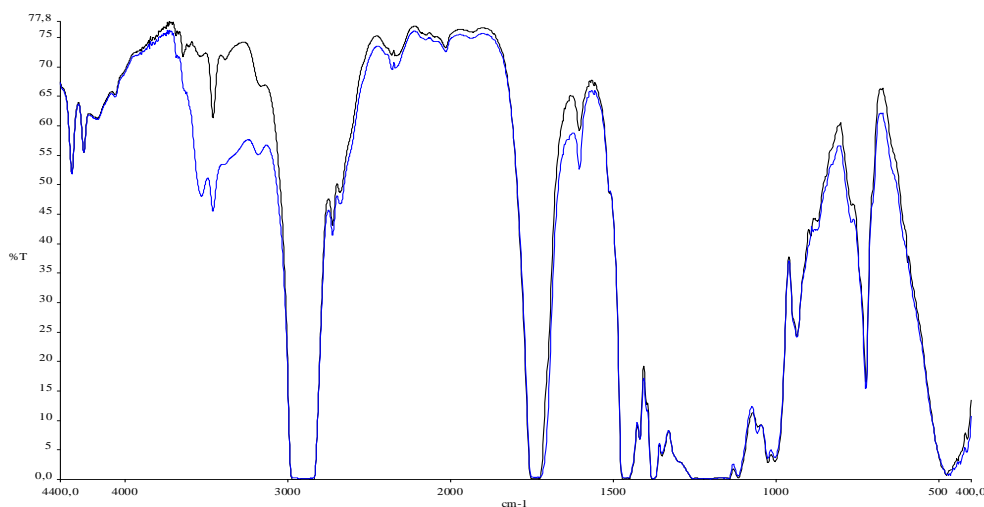
Ispitivana hidraulična ulja ISO VG 68 su formulisana na bazi kombinacije poliol estera i kompleksnog estera sa dodacima: kombinacije antioksidanata, korozionog inhibitora, deaktivatora za obojene metale i bespepelnog antihabajućeg dodatka sa sadržajem fosfornog

estra.

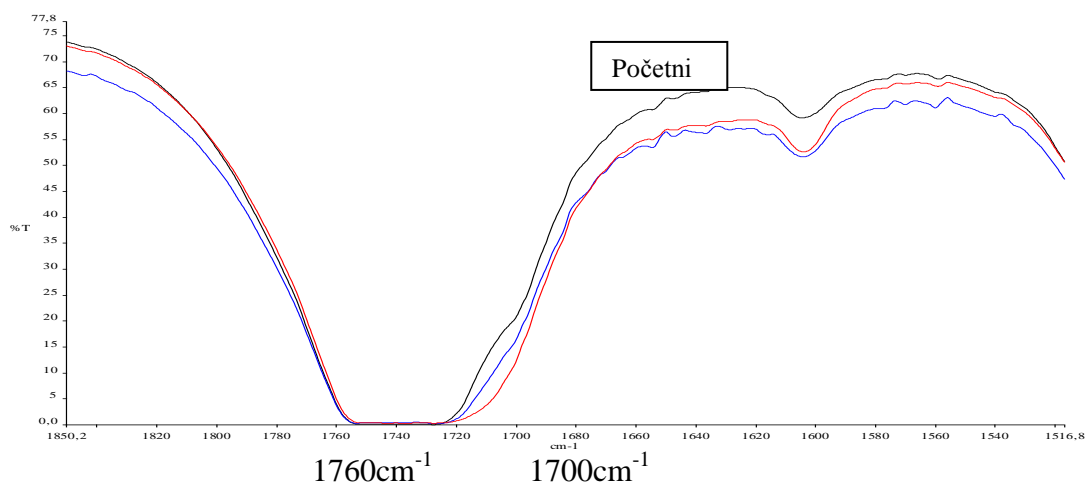
U Tabeli 2. su prikazani rezultati analize hidrauličnih ulja ISO VG 46 i ISO VG 68.

Za ispitivanje oksidacione stabilnosti hidrauličnih ulja na bazi sintetičkih estara korištena je metoda ASTM D 943. Ova metoda se može koristiti za ocjenjivanje oksidacione stabilnosti inhibiranih ulja za parne turbine, cirkulaciona i hidraulična ulja koja sadrže inhibitore protiv rđe i oksidacije.

Jedan dio ispitivanja je rađen u prisustvu kiseonika, metala (Cu i Fe) i vode, na temperaturi od 95°C. Test je trajao dok mjereni TAN nije dostigao vrijednost od 2 mgKOH/g, ili više. Prvi uzorci za ispitivanje su uzeti nakon sedam dana trajanja testa za obje gradacije hidrauličnog ulja. Izmjerena je vrijednost TAN-a i urađen FTIR snimak. Zabilježen je porast TAN-a, test je nastavljen i nakon 14 dana vrijednost TAN-a izmjerena kod oba uzorka iznosila je 1,98 mgKOH/g. Test je prekinut nakon 20 dana jer je izmjerena vrijednost TAN-a iznosila preko 2 mgKOH/g.

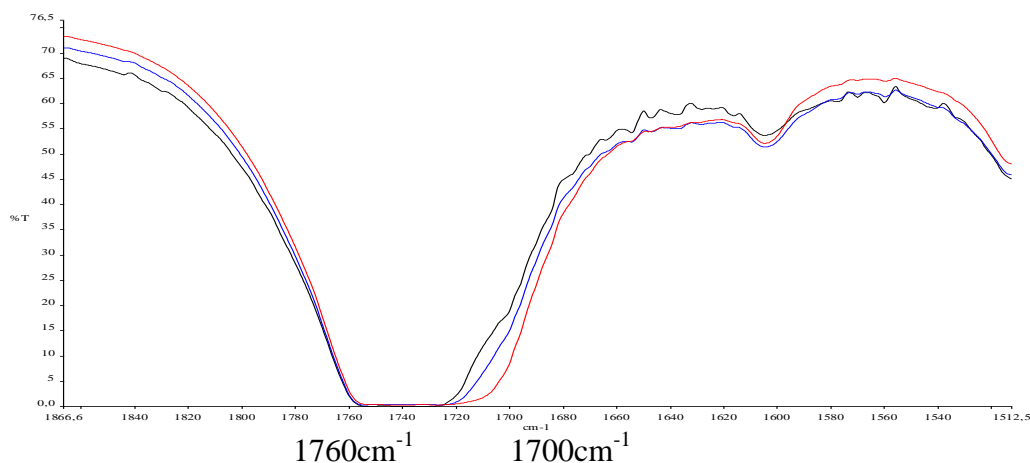


*Slika 4. IR spektri: ISO-46 hidraulično ulje – početni uzorak (gornja traka)
ISO-46 hidraulično ulje –nakon 20 dana testa (donja traka)*



*Slika 5. Izdvojeni dijelovi IR snimaka estarskog dijela spektra; – početni uzorak (gornja traka),
te nakon 7 dana i 20 dana testa oksidacije (sa vodom)*

Na FTIR snimku je vidljivo „rastezanje“ spektralne trake u području 1710 cm⁻¹, što je posebno vidljivo na izdvojenim dijelovima spektara, na slikama 5. i 6. Promjene su registrovane i u području od 3720 – 3590 cm⁻¹. Obje gradacije hidrauličnih ulja su se slično ponašale na ovom testu oksidacije uz prisustvo vode.



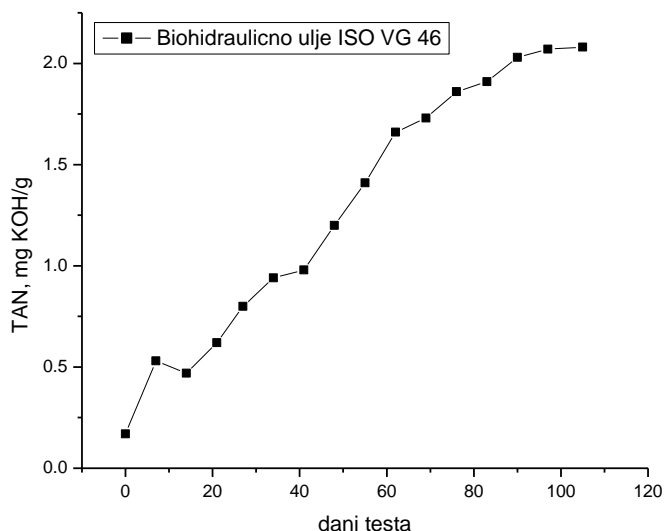
*Slika 6. Izdvojeni dijelovi IR snimaka estarskog dijela spektra :
 ISO-68 hidrauličnog ulja; – početni uzorak (gornja traka), te nakon 7 dana i 20 dana testa
 oksidacije (sa vodom)*

Drugi dio testa je rađen po modifikovanoj metodi ASTM D 943, tj. bez prisustva vode, pod istim ostalim uslovima testa.

*Tabela 3. Vrijednosti TAN-a hidrauličnog ulja ISO VG 46 rađene od uzoraka svakih 7 dana za
 vrijeme trajanja testa oksidacije*

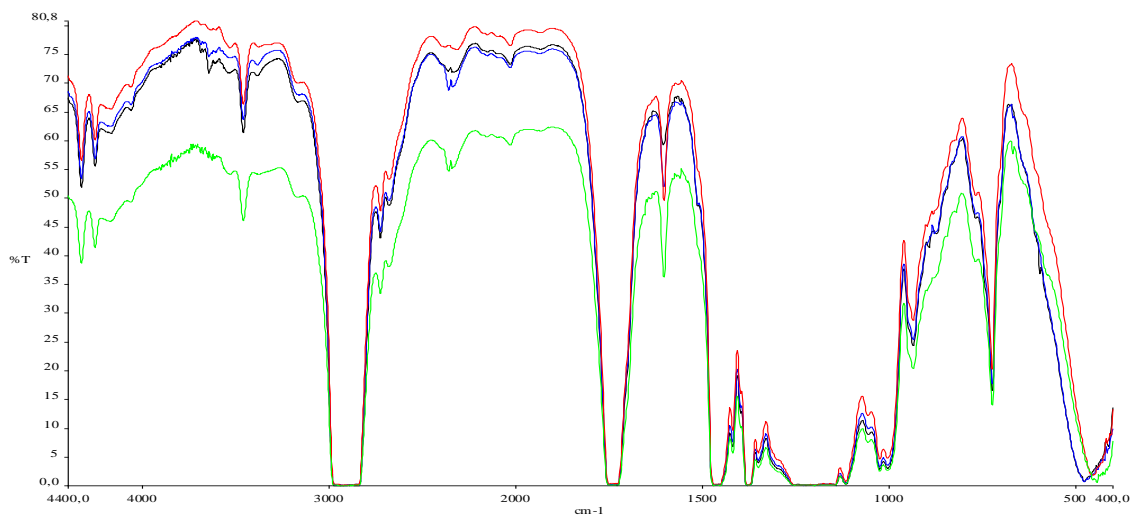
dani testa	0	7	14	21	27	34	41	48	55	62	69	76	83	90	97	105
TAN, mgKOH/g	0,17	0,53	0,47	0,62	0,80	0,94	0,98	1,20	1,41	1,66	1,73	1,86	1,91	2,03	2,07	2,08

U Tabeli 3. su prikazani rezultati analize TAN-a od uzimanih uzoraka hidrauličnog ulja ISO VG 46 nakon svakih 7 dana trajanja testa.

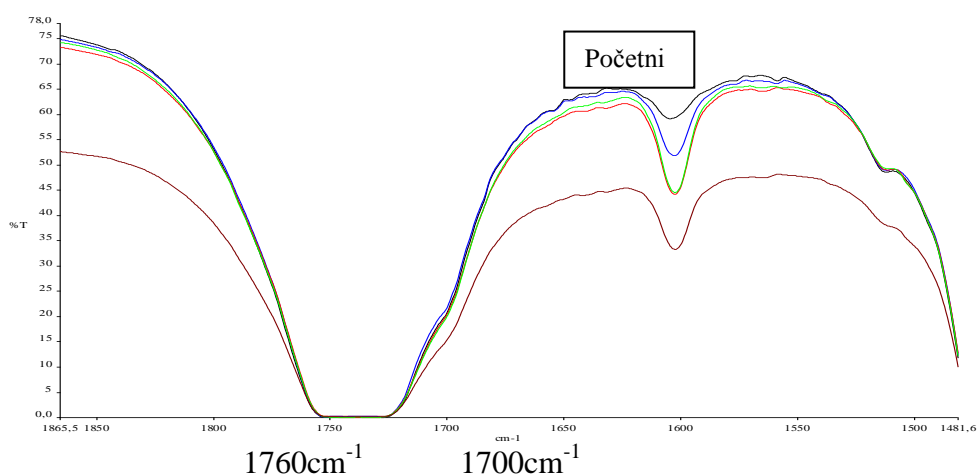


Slika 7. Zavisnost TAN-a biohidrauličnog ulja ISO VG 46 o vremenu trajanja testa oksidacije

Rađena je i FTIR analiza gdje su upoređivanjem svežeg maziva sa uzorcima koji su periodično uzimani za analizu dobiveni podaci o oksidaciji registrovanoj na 1710 cm^{-1} . IR spektri su prikazani na Sl. 8. i 9. Odabrano je nekoliko spektara da bi se uočile promjene u estarskom dijelu spektra na 1760 cm^{-1} do 1700 cm^{-1} , te 1600 cm^{-1} gdje dolazi do povećanja sadržaja aromatskih ugljovodonika. Test je prekinut nakon 105 dana trajanja testa oksidacije, kada je vrijednost TAN-a dostigla $2,00\text{ mgKOH/g}$.



Slika 8. IR spektri ISO-46 hidrauličnog ulja – početni uzorak, trake odozgo prema dole, te nakon: 7 dana, 84 dana i 105 dana testa oksidacije (bez vode)



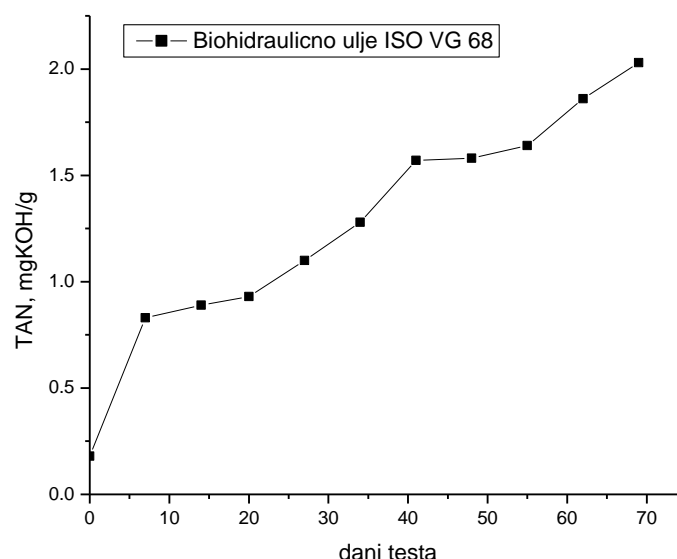
Slika 9. Izdvojeni dijelovi IR snimaka estarskog dijela spectra ISO-46 hidrauličnog ulja – početni uzorak, te nakon: 7 dana, 84 dana, 105 dana testa oksidacije (bez vode)

Hidraulično ulje ISO VG 68 je rađeno po istoj metodi i pod istim uslovima testa oksidacije kao i gradacija ISO VG 46. Ovo ulje je bilo kraće vrijeme na testu, jer je već za 69 dana vrijednost TAN-a dostigla 2,03 mgKOH/g (Tabela 4.).

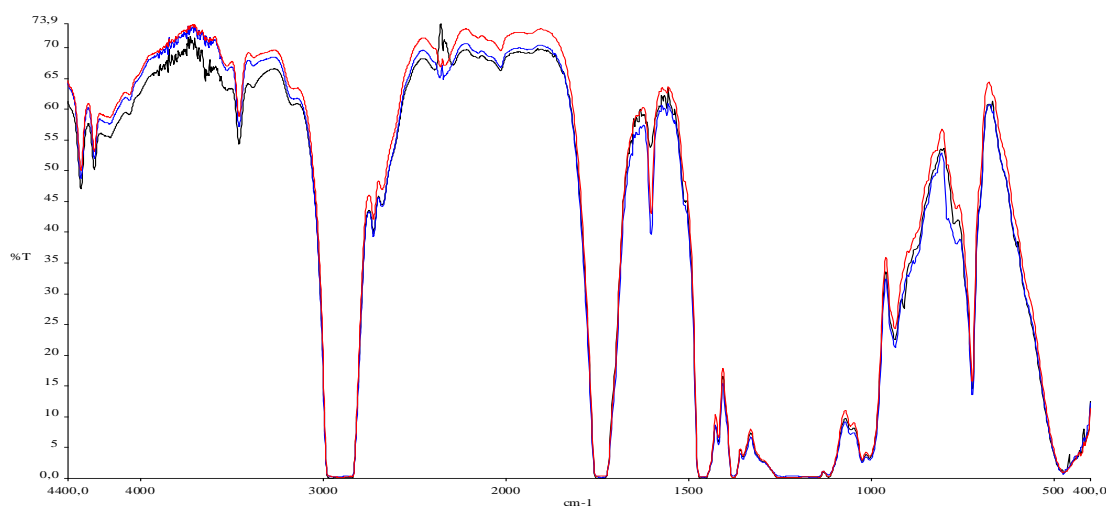
Na Sl. 11. i 12. su prikazani IR spektri hidrauličnog ulja ISO VG 68 koji su rađeni od svežeg uzorka i od uzoraka uzimanih za vrijeme trajanja testa. I na ovim spektima su uočene promjene spektralnih traka koje su posljedica oksidacije, koje se pojavljuju u dijelu spektra na 1710 cm^{-1} , ali u tom području se pojavljuju i estarske veze, pri čemu dolazi do preklapanja spektralnih traka. Zabilježeno je „rastezanje“ spektralne trake u području 1760 cm^{-1} do 1700 cm^{-1} , te promjena u vidu „dubljeg pika“ na 1600 cm^{-1} što je rezultat povećanja sadržaja aromatskih ugljovodonika.

Tabela 4. Vrijednosti TAN-a hidrauličnog ulja ISO VG 68 rađene od uzoraka svakih 7 dana za vrijeme trajanja testa oksidacije

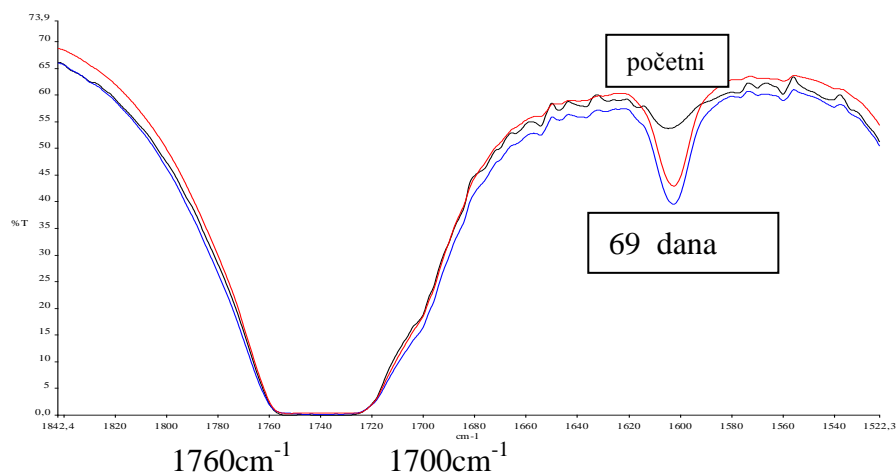
dani testa	0	7	14	20	27	34	41	48	55	62	69
TAN, mgKOH/g	0,18	0,83	0,89	0,93	1,1	1.28	1,57	1,58	1,64	1,86	2,03



Slika 10. Zavisnost TAN-a hidrauličnog ulja ISO VG 68 o vremenu trajanja testa oksidacije



*Slika 11. IR spektri hidrauličnog ulja ISO VG 68 (bez vode)
 – početni uzorak, gornja traka; 48 dana, srednja traka; 69 dana, donja traka*



Slika 12. IR spektri izdvojenog estarskog dijela spektra hidrauličnog ulja ISO VG 68 (bez vode)

ZAKLJUČAK

Iako metoda ASTM D 943 nije u potpunosti namijenjena za test oksidacione stabilnosti sintetičkih estara i proizvoda na njihovoj bazi, mnogi istraživači su je koristili u svojim radovima.

Metoda ASTM D 943 (sa vodom) je zaista rigorozna i kod obje gradacije biohidrauličnog ulja je vrijednost TAN-a brzo dostigla 2,00 mgKOH/g. Rezultati oksidacije na 1710 cm⁻¹ nakon FTIR analize također pokazuju visoke vrijednosti. Zato je ova metoda modifikovana tako da se je kod izvođenja testiranja isključila voda.

Može se reći da testovi po navedenoj metodi oksidacione stabilnosti biorazgradivih hidrauličnih fluida na bazi sintetičkih estara (poliol estara i kompleksnih estara) koji su korišteni u njihovim formulacijama daju podatak da je degradacija rezultat hidrolitičke, a ne oksidacione prirode. To se može zaključiti iz rezultata modifikovanog testa koji se odvija bez prisustva vode, gdje degradacija nastaje nakon dužeg perioda testiranja (preko 2500 sati sa čistim polioli esrtrima, a nešto ranije sa kombinacijom polioli estara i kompleksnog estara).

U ovom radu je prikazana samo jedna od mogućnosti testiranja kompletnih formulacija biorazgradivih fluida na bazi polioli i kompleksnih estara sa uticajem vode na oksidacionu stabilnost.

LITERATURA

1. Rudnick, L., *Syntetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants*, Chemistry and Technology, 2006., Vol.1(3)
2. Duncan, C., et.A., *Ashless Additives and New Polyol Ester Base Oils Formulated for Use in Biodegradable Hydraulic Fluid Applications*
3. Th. Mang and W. Dresel, *Lubricant and Lubrication*, Weinheim, 2007., 119-129
4. Dugić M., Dugić P., Botić T., *Izbor potencijalnih baznih fluida za formulacije biorazgradljivih mazivih masti*, GOMA 38, Rovinj 2005.
5. Lamsa, M., Kosonen, K., *Third Generation Biohydraulics*, 16th International Colloquium on tribology, TAE, Ostfildern, Germany, 2008.
6. Rettemeyer, D. Scherer, R. Rinklieb, *EU-Ecolable Biohydraulic Oils with Superior Technical Performance Characteristics*, 16th International Colloquium on tribology, TAE, Ostfildern, Germany, 2008.
7. Scherer, M., Rettemeyer, D., Rinklieb, R., Patel, R., *Latest Trends in Biohydraulic Fluids*, 17th International Colloquium on tribology, TAE, Ostfildern, Germany, 2010.
8. Mirci, L., *Syntetic Complex Esters Lubricants*, 17th International Colloquium on tribology, TAE, Ostfildern, Germany, 2010.



LEACHING OF SPHALERITE BY SULPHURIC ACID AND SODIUM NITRATE SOLUTION

LUŽENJE SFALERITA RASTVOROM SUMPORNE KISELINE I NATRIJUM-NITRATA

Miroslav Sokić¹, Vladislav Matković¹, Branislav Marković¹, Nada Štrbac², Dragana Živković²

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia*

²*Technical Faculty at Bor, University of Belgrade, Bor, Serbia*

¹*Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Republika Srbija*

²*Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu, Bor, Republika Srbija*

e-mail: m.sokic@itnms.ac.rs;

Abstract

Interest for application of hydrometallurgical processes in a processing of complex sulphide ores and concentrates has increased in recent years. Their application provide better metal recoveries and reduced emission of gaseous and toxic agenses in the environment. The recovery of zinc from complex sulphide concentrate with sulphuric acid and sodium nitrate solution at standard conditions is reported in this investigation. Chemical analysis, X-ray diffraction (XRD) and qualitative and quantatitle mineralogical analysis was used for the phase fraction determination in the concentrate. The influence of temperature and time on the leaching degree of zinc were investigated and kinetic analysis of the process was accomplished. With temperature increasing from 60 to 90°C, the zinc leaching increased from 59.40% to 99.83% after 4 hours. During the leaching, sulphide sulphur oxidized to elemental form, precipitated at the particle surfaces and minimized the leaching rate of reaction in the finish stage.

Keywords: sphalerite leaching, sulphuric acid, oxidation, kinetics

Izvod

Interasovanje za primenu hidrometalurških postupaka u preradi kompleksnih sulfidnih ruda i koncentrata raste poslednjih godina. Njihova primena obezbeđuje bolje iskorišćenje metala i smanjenje emisije gasova i toksičnih materija u okolinu. U radu su prikazani rezultati luženja sfalerita iz kompleksnog sulfidnog koncentrata rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku. Karakterizacija uzorka koncentrata kao i rastvora i čvrstih ostataka luženja vršena je hemijskom, XRD i kvalitativnom i kvantitativnom mikrostrukturnom analizom. Ispitan je uticaj temperature i vremena luženja na stepen izluženja cinka i izvršena kinetička analiza procesa. Sa porastom temperature od 60 do 90°C izluženje cinka se povećava sa 59.40% na 99.83% pri luženju od 4 časa. Tokom luženja sulfidni sumpor se oksidiše do elementarnog stanja, taloži po granicama mineralnih zrna i smanjuje brzinu luženja u završnoj fazi.

Ključne reči: luženje sfalerita, sumporna kiselina, oksidacija, kinetika

1. Uvod

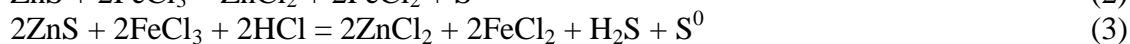
Hidrometalurški procesi predstavljaju veliki potencijal za preradu kompleksnih sulfidnih ruda i koncentrata koji se ogleda u poboljšanju iskorišćenja metala i smanjenju zagađenja i emisije gasova. Feri i kupri jon, kiseonik, drugi oksidansi i bakterije koriste se kao agensi za ispitivanja oksidacionog luženja sulfidnih minerala u sulfatnim i hloridnim rastvorima, pri standardnom i povišenom pritisku.

Luženje sfalerita železo(III)-sulfatom, opisano u radovima većeg broja autora [1-2], protiče u skladu sa reakcijom:



uz obrazovanje elementarnog sumpora kao čvrstog produkta reakcije.

Oksidacija sfalerita železo(III)-hloridom takođe protiče uz obrazovanje elementarnog sumpora [3]:



Ispitivanjem uticaja sadržaja železa u strukturi sfalerita na njegovo luženje železo(III)-hloridom bavili su se Palencia Perez i Dutrizac i došli do zaključka da brzina luženja linearno raste, a energija aktivacije opada sa povećanjem sadržaja železa [4]. Reaktivnost sfalerita zavisi od sadržaja železa u njegovoj rašetki i veća je što je sadržaj železa veći.

Sumporna kiselina se često koristi kao reagens za luženje. Zbog stabilnosti sfalerita, pri luženju sumpornom kiselinom neophodno je prisustvo oksidansa, na primer: O_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , CuCl_2 , HNO_3 , NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , H_2O_2 .

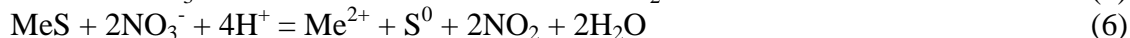
Najveći broj istraživanja vezanih za ispitivanje luženja sfalerita odnosi se na oksidaciju kiseonikom u sumpornoj kiselini [5]:



Habaši je izučavao mehanizam oksidacije sfalerita i ustanovio da brzina rastvaranja ne zavisi od pritiska kiseonika u oblasti nižih koncentracija kiseline, već samo od koncentracije kiseline [6]. U oblasti viših koncentracija kiseline, brzina rastvaranja zavisi samo od pritiska kiseonika.

Nitratni i nitritni jon, zbog svog visokog oksidacionog potencijala, mogu se koristiti kao oksidaciona sredstva pri luženju sulfidnih minerala sumpornom kiselinom. Habashi [7] smatra da se oksidacija sulfida metala azotnom kiselinom može odvijati na dva načina. U prvom slučaju NO_3^- jon je oksidans i tokom reakcije se redukuje do NO ili NO_2 , dok je u drugom slučaju oksidans kiseonik koji nastaje razlaganjem azotne kiseline.

Oksidaciono luženje sulfidnih koncentrata u kiseloj sredini upotrebom nitratnog jona protiče uz formiranje elementarnog sumpora i može biti prikazano sledećim jednačinama [8-11]:



Manji deo sulfidnog sumpora se, pod određenim uslovima, oksidiše do sulfata [12].

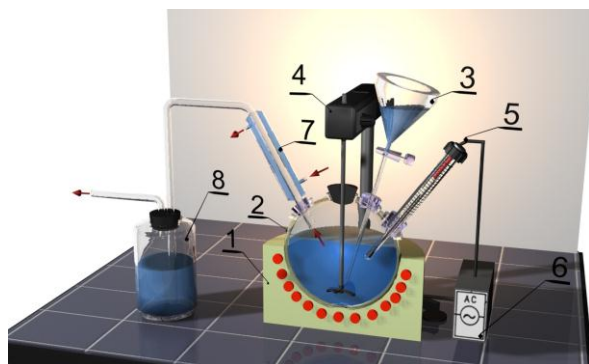
Cilj istraživanja prikazanih u ovom radu bio je ispitivanje luženja sfalerita iz kompleksnog Cu-Zn-Pb sulfidnog koncentrata sumpornom kiselinom i natrijum-nitratom.

2. Eksperimentalni postupak

Ispitivanje procesa oksidacionog luženja polimetaličnog koncentrata pri normalnom pritisku, vršeno je na aparaturi prikazanoj na slici 1.

U reakcionim sudovima se najprije unosi rastvor koji sadrži odgovarajuće količine sumporne kiseline i natrijum-nitrata. Po dostizanju zadate temperature u reakcionim sudovima se unosi određena količina koncentrata i uključuje mešalica. Po dostizanju zadatih vremena luženja uzimaju se probe i filtracijom odvaja neizluženi ostatak.

Za karakterizaciju polaznog koncentrata i produkata luženja korišćena je hemijska analiza, rendgenska difrakciona analiza (XRD) i kvalitativna i kvantitativna mineraloška analiza.



Slika 1. Aparatura za luženje pri standardnim uslovima: 1-elektrootopna kalota, 2-reakcioni sud, 3-staklena cev sa regulatorom protoka, 4-električna mešalica, 5-kontaktni živin termometar, 6-relejski prekidač, 7-hladnjak sa kondenzatorom, 8-apsorber.

Za eksperimentalna ispitivanja korišćen je polimetalični koncentrat dobijen flotacijom polimetalične rude ležišta "Rudnik". Kao reagensi za luženje korišćeni su sumporna kiselina i natrijum-nitrat tehničkog kvaliteta.

3. Rezultati i diskusija

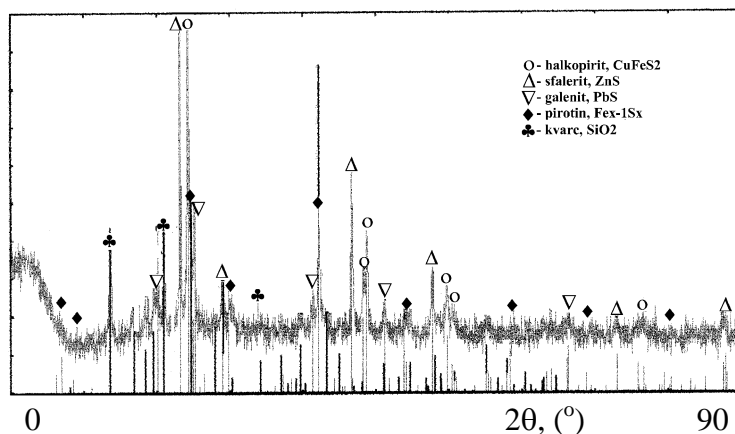
Karakterizacija polimetaličnog koncentrata

Hemijski sastav uzorka polimetaličnog koncentrata prikazan je u tabeli 1. Sadržaj bakra, cinka i olova je značajan i približno jednak, dok je sadržaj plemenitih metala relativno nizak.

Tabela 1. Hemijski sastav polimetaličnog koncentrata

Komp.	Cu	Zn	Pb	Fe	S	Bi	Sb	As	Ag	Au
Sad. (%)	8,92	8,79	12,66	19,80	21,4	0,081	0,012	0,034	0,021	0,0006

XRD analiza uzorka koncentrata (slika 2) pokazuje prisustvo halkopirita, sfalerita, galenita, pirotina i kvarca u koncentratu.



Slika 2. Difraktogram polimetaličnog koncentrata

Rezultati kvalitativnih i kvantitativnih mineraloških analiza dobijeni su na optičkom mikroskopu i prikazani u tabeli 2.

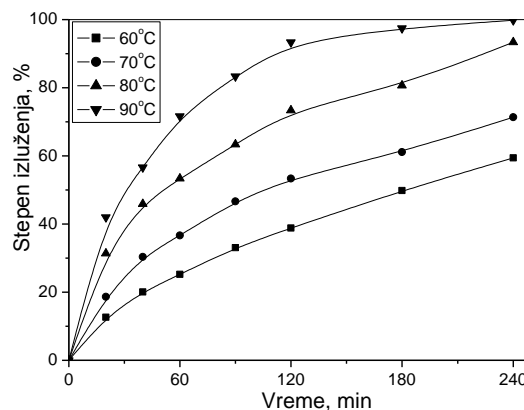
Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 69,5%, u kojoj se oko 60,9% sulfidnih zrna javlja kao slobodno. Sfalerit se u slobodnim zrnima javlja sa oko 59%. Ostala mineralna zrna sfalerita najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih i složenih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima.

Tabela 2. Mineralošli sastav polimetaličnog koncentrata

Mineral	Sadržaj (%)
Halkopirit	25,62
Sfalerit	13,01
Galenit	14,62
Pirotin	15,70
Markasit	0,25
Arsenopirit	0,15
Sulfosoli Pb-Bi	0,07
Kovelin	0,02
Samorodni Bi	0,04
Tetraedrit	0,03
Limonit	0,03
Jalovina	30,47
Ukupno	100,00

Uticaj temperature na luženje cinka

Uticaj temperature i vremena luženja na stepen izluženja cinka iz polimetaličnog koncentrata ispitivan je pri temperaturama 60, 70, 80 i 90°C i vremenskom intervalu 0-240 min, pri krupnoći čestica koncentrata 100% -37 μm , brzini mešanja 300 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5M, koncentraciji NaNO_3 0,6M i odnosu faza 20 g/1,2dm³. Izluženja cinka dobijena pri navedenim uslovima prikazana su na slici 3.



Slika 3. Uticaj temperature na izluženje cinka

Porast temperature značajno utiče na porast izluženja cinka iz polimetaličnog koncentrata. Povećanjem temperature od 60 do 90°C izluženje se povećava sa 59,40% na 99,83% pri luženju od 4 časa. Uočljivo je smanjenje brzine luženja u završnoj fazi, što se objašnjava izdvajanjem elementarnog sumpora po površini mineralnih zrna tokom luženja.

Karakterizacija čvrstih ostataka luženja

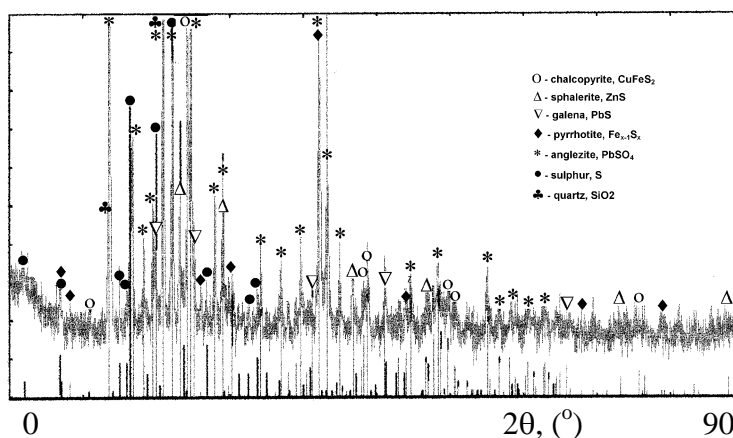
Određivanje hemijskog i faznog sastava produkata predstavlja osnovu za definisanje mehanizma odvijanja ispitivnog procesa. Za ispitivanje je odabaran čvrsti ostatak dobijen pri temperaturi luženja 80°C, brzini mešanja 300 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji NaNO₃ 0,6M, gustini rastvora 20 g/1,2dm³, krupnoći koncentrata 100% -37µm i vremenu 240 min.

Hemijski sastav čvrstog ostatka prikazana je u tabeli 3.

Tabela 3. Hemijski sastav čvrstog ostatka luženja

Masa čvrstog ostatka (g)	Sastav (%)				
	Zn	Cu	Fe	Pb	Elementarni S
11,78	1,96	3,57	10,75	19,75	17,02

XRD analiza čvrstog ostatka (slika 6) pokazuje prisustvo halkopirita, sfalerita, galenita, pirotina, anglezita, sumpora i kvarca.



Slika 6. Difraktogram čvrstog ostatka luženja

Kvalitativna i kvantitativna mineraloška analiza ostatka prikazana je u tabeli 4. Pored prisustva neizluženih sulfidnih minerala, evidentno je prisustvo velike količine anglezita i elementarnog sumpora. Anglezit je prisutan u zajedničkim agregatima sa galenitom, u kojima su centralni delovi ispunjeni sa galenitom, dok se anglezit javlja po obodu. Elementarni sumpor se taloži po granicama sulfidnih mineralnih zrna i smanjuje brzinu luženja u završnoj fazi.

Tabela 4. Mineraloški sastav čvrstog ostatka luženja.

Mineral	Sadržaj (%)
Halkopirit	10,32
Sfalerit	3,11
Galenit	6,40
Pirotin	11,86
Anglezit	20,86
Sulfosoli Fe	5,75
Sumpor elementarni	12,45
Jalovina	29,25
Ukupno	100,00

Sadržaj sulfidne mase u uzorku iznosi 31,7%, u kojoj se oko 37,9% sulfidnih zrna javlja kao slobodno. Sfalerit se slobodnim zrnima javlja sa 21,8%. Ostala mineralna zrna sa sfaleritom

najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, u vidu prostih i složenih sraslaca i u vidu impregnacija u drugim mineralima.

4. Zaključak

U radu su prikazani rezultati ispitivanja luženja sfalerita iz kompleksnog polimetaličnog koncentrata rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata. Porast temperature značajno utiče na porast izluženja cinka i dostiže 99,83% pri luženju na 90°C i vremenu od 4 sata.

Hemijska, XRD i kvalitativna i kvantitativna mineraloška analiza koncentrata i čvrstih ostataka luženja su potvrdile oksidaciju sulfidnog sumpora do elementarnog stanja. Elementarni sumpor je istaložen po površini sulfidnih mineralnih zrna, pa difuzija kroz kompaktan sloj sumpora usporava lučenje u završnoj fazi.

Zahvalnica: Rezultati prikazani u radu predstavljaju deo istraživanja na projektu TR34023 "Razvoj tehnoloških procesa prerade nestandardnih koncentrata bakra u cilju optimizacije emisije zagađujućih materija" čiju realizaciju finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

Literatura

1. F. Arslan, G. Bulut, M.O. Kangal, K.T. Perek, A. Gul, S. Gurmen, Studies on leaching of massive rich copper ore in acidic ferric sulfate solutions, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33, 2004, 6-14.
2. A. Akcil, H. Ciftci, Metals recovery from multimetal sulphide concentrates (CuFeS₂-PbS-ZnS): combination of thermal process and pressure leaching, *Int. J. Miner. Process.* 71, 2003, 233-246.
3. S. Aydogan, A. Aras, M. Canbazoglu, Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching, *Chemical Engineering Journal* 114, 2005, 67-72.
4. I. Palencia Perez, J.E. Dutrizac, The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media, *Hydrometallurgy*, 26, 1991, 211-232.
5. A.R. Burkin, The chemistry of hydrometallurgical processes, E.&F.N. Spon LTD, London, 1996.
6. F. Habashi, *Extractive Metallurgy, Vol.2: Hydrometallurgy*, Gordon and Branch, New York, 1970.
7. F. Habashi, Nitric acid in the hydrometallurgy of sulfides, In B.Mishra, (Ed.), EPD Congress. San Diego, TMS – AIME: Warrendale, 1999, 25-32.
8. R. Bredenhann, C. Van Vuuren, The leaching behaviour of a nickel concentrate in an oxidative sulphuric acid solution, *Miner. Eng.* 12, 1999, 687-692.
9. M. Sokić, R. Vračar, I. Ilić, B. Marković, Leaching of Polymetallic Sulphide Cu-Zn-Pb Concentrate with Sulphuric Acid in Sodium Nitrate Presence, *CIM Bulletin Vol.101, N°.1106*, 2008, 1-9.
10. M. Sokić, B. Marković, D. Živković, Kinetics of chalcopryrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 95, 2009, 273-279.
11. M. Sokić, B. Marković, V. Matković, D. Živković, N. Štrbac, Leaching of chalcopryrite concentrate by sodium nitrate in sulphuric acid, *HYDROCOPPER 2009, V International Copper Hydrometallurgy Workshop*, Ed: Esteban Domic & Jesus Casas, 2009, 243-253.
12. D. Droppert, Y.Shang, The leaching behaviour of nickeliferous pyrrhotite concentrate in hot nitric acid, *Hydrometallurgy* 39, 1995, 169-182.



RECYCLING OF NICKEL BASED HAZARDOUS WASTE

RECIKLAŽA OPASNOG OTPADA NA BAZI NIKLA

Vladislav Matković, Miroslav Sokić, Branislav Marković

*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Material, 86 F. d'Esperey St,
Belgrade*

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd

Abstract

The paper present results obtained during the recycling of nickel based hazardous waste that appear in the oil hydrogenation process. Nickel based catalists are used for selective hydrogenation of the highly active plants oils. After the hydrogenation process cycle the used catalists become a hazardous waste which is stored near its source. The used catalists are classified in the H11 category of hazardous materials. R&D was performed to define the catalists recycling treatment including the phases: termic treatment, degrassing, desolution; the influences of temperature, time and solid-liquid ratio at each recycling phase were followed and determined. Hence, extracted nickel become non-hazardous, usefool and valuable.

Key words: hazardous waste, nickel based catalists, recycling

Izvod

U radu su prikazani rezultati reciklaže opasnog otpada na bazi nikla koji nastaje u procesu hidrogenovanja ulja. Kataloizatori na bazi nikla se koriste za selektivno hidrogenovanje biljnih ulja visoke aktivnosti. Nakon završenog procesa postaju opasan otpad koji se trenutno deponuje na prostoru generatora. Istrošeni katalizatori na bazi nikla su svrstani u kategoriju H11 opasnih materija. Eksperimentalnim istraživanjima definisan je tehnološki postupak njihove reciklaže (termički tretman, odmaščivanje, rastvaranje) i uticaj temperature, vremena i odnosa Č:T na pojedine faze postupka reciklaže. Izdvajanjem nikla otpad prelazi u kategoriju neopasnog otpada, a dobijeni proizvod ima komercijalnu vrednost.

Ključne riječi: opasan otpad, katalizatori, reciklaža nikla

Uvod

Nagli razvoj industrijske proizvodnje povećao je industrijski otpad. Veći deo industrijskog otpada se reciklira i vraća u osnovnu proizvodnju a manji deo se minimizira ili odlaže po ekološkim važećim standardima i propisima. Ekološki standardi, koji iz dana u dan postaju sve strožiji, primorali su mnoge istraživačke timove na razmišljanje kako postupati sa otpadom [1-6]. Neopasan otpad koji se razgrađuje sa vremenom ili se ne razgrađuje, ne predstavlja opasnost za životnu sredinu.

Opasan otpad, koji nastaje kao nus produkt osnovne proizvodnje, je veliki problem za životnu sredinu počev od njegovog pravilnog skladištenja, transporta i daljeg tretmana. Najbolja varijanta za prerađu opasnog otpada je na mestu nastanka, mada to nije čest slučaj. Posebno su opasni materijali koji sadrže teške metale i njihova jedinjenja koja su rastvorna ili nerastvorna u raznim sredinama.

Opasan otpad, koji nastaje pri selektivnom hidrogenovanju biljnih ulja sa visokom aktivnošću, su istrošeni katalizatori na bazi nikla. Aktivnost katalizatora se tokom procesa smanjuje i posle određenog vremena postaju neupotrebljivi. Navedeni katalizatori predstavljaju opasan otpad

indeksnog broja 160802 opasne karakteristike H11. Trenutno se skladište na prostoru generatora i izvoze uz veliku nadoknadu. Istraživanja na sličnim materijalima [7-9], radena u ITNMS-u, navela su istraživače da pokušaju da iz ovog opasnog otpada izdvoje korisnu komponentu nikl a opasan otpad prevedu u neopasan ili manje opasan.

Na osnovu literaturnih podataka postoje dva tipa procesa za recikliranje istrošenih katalizatora nikla, a to su piroprocesi i hidroprocesi. Piroprocesi uključuju visoko temperaturnu oksidaciju istrošenih katalizatora i niklove rude, topljenje te oksidne mešavine, potom redukciju i na kraju separaciju nikla. Hidroprocesi se baziraju na selektivnom rastvaranju komponenti odgovarajućim rastvorom za luženje i njihovim izdvajanjem iz tih rastvora. U novije vreme koriste se i kombinovani piro i hidro procesi za preradu istrošenih katalizatora [10].

Eksperimentalni postupak

Eksperimentalnim istraživanjima su definisani parametri procesa za preradu opasnog otpada, koji ima upotrebnu vrednost, u neopasan otpad i komercijalni proizvod. Otpadni katalizator je praškastog oblika, sa veoma razvijenom površinom, pogodnim za hidrometaluršku preradu. U tabeli 1. je prikazan hemijski sastav opasnog otpada i referentne vrednosti.

*Tabela 1: Hemijski sastav opasnog otpada i referentne vrednosti**

	Sadržaj metala, mg/kg														
	Pb	Cd	Zn	Cu	Cr	Hg	As	Ba	Sb	Co	Mo	V	Al	Be	Ni
U1	27,2	0,5	21,7	0,2	4,4	0,2	2,2	4,6	2,2	69,2	0,4	3,5	1134,2	0,05	195000
RV	1000	60	5000	60000	2500	7	50	100000	700	100000	9000	2000	-	30	3000

U1-Uzorak opasnog otpada

RV-Referentna vrednost

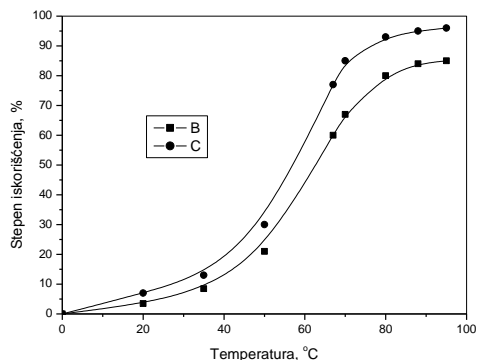
*-Rezultati gradskog zavoda za javno zdravlje

Očigledno je da ovakav hemijski sastav ispitivanog uzorka, čini otpad opasnim zbog visokog sadržaja nikla. Njegovim odstranjenjem, opasan otpad se dovodi u kategoriju neopasnog.

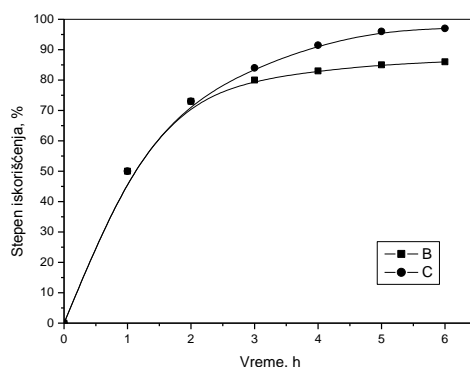
Najpre je vršena priprema opasnog otpada za hidrometalurški tretman. Priprema obuhvata dva postupka: odmašćivanje i termički tretman kako bi se uklonile organske materije. Hidrometalurški tretman obuhvata dvostepeno luženje sumpornom kiselinom početne koncentracije 220g/l.

Rezultati i diskusija

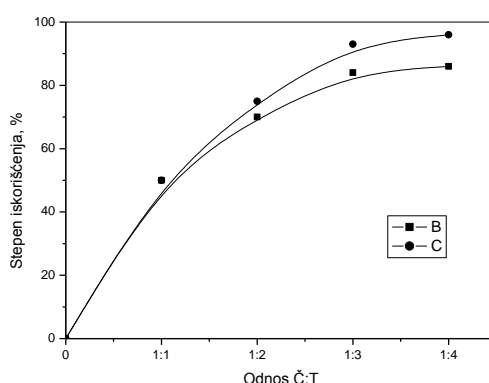
Eksperimentalnim istraživanjima ispitan je uticaj temperature, vremena i odnos Č:T na stepen iskorišćenja nikla za oba stepena luženja. Rezultati istraživanja su prikazani na slikama 1, 2 i 3.



*Slika 1. Uticaj temperature na stepen iskorišćenja ;
B) prvostepeno luženje, $t=3h$ C) drugostepeno luženje, $t_1=3h$, $t_2=2h$*



*Slika 2. Uticaj vremena na stepen iskorišćenja $T=90^{\circ}\text{C}$;
B) prvostepeno luženje C) drugostepeno luženje*

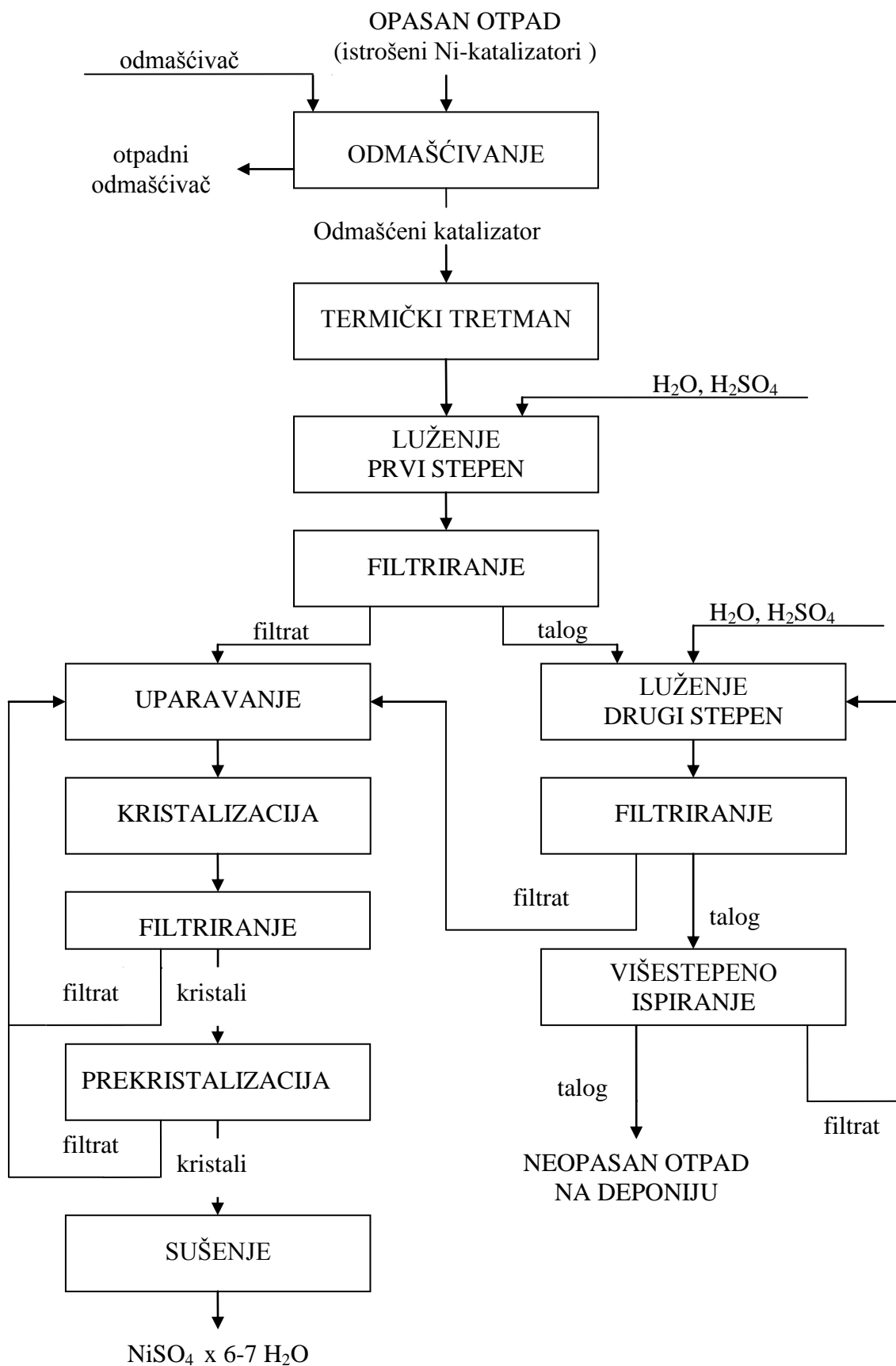


*Slika 3. Uticaj odnosa Č:T na stepen iskorišćenja $T=90^{\circ}\text{C}$;
B) prvostepeno luženje C) drugostepeno luženje*

Luženje nikla iz istrošenih katalizatora je egzoterman proces. Na početku luženja reakcija je spora a sa povećanjem temperature i vremena se ubrzava. Optimalni parametri luženja su temperatura $80-90^{\circ}\text{C}$ i vreme od 2-5h. Vremenom se koncentracija kiseline smanjuje i kada dostigne vrednost ispod 30g/l, naknadnim dodavanjem se proces aktivira. Najpovoljniji odnos Č:T je 1:4.

Jednostepenim luženjem se izdvoji preko 80% Ni a dvostepenim preko 95%. Dobijeni rastvori se uparavaju do zasićenja, a rastvor od ispiranja taloga vraća na drugostepeno luženje. Kristali $\text{NiSO}_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$ ako zadovoljavaju kvalitetom, suše se i pakuju a ako nisu odgovarajućeg kvaliteta vrši se njihova prekrizalizacija. Zaostali talog sadrži Al_2O_3 (nosač katalizatora) i SiO_2 od filtracionog sredstva. Naknadnim tretmanom se iz taloga izdvaja preostali nikl do referentne vrednosti nikla u talogu od 3000 mg/kg. Na taj način se opasan otpad prevodi u neopasan.

Na osnovu eksperimentalnih istraživanja i definisanih optimalnih parametara predložen je tehnološki postupak reciklaže opasnog otpada na bazi nikla slika. 4.



Slika 4. Tehnološki postupak reciklaže opasnog otpada na bazi nikla

Zaključak

Opasan otpad, koji nastaje pri selektivnom hidrogenovanju biljnih ulja može se uspešno preradivati. Predloženim hidrometalurškim tretmanom postižu se sledeći efekti:

- opasan otpad prevodi se u neopasan, ekološki prihvatljiv po važećim normama,
- dobija se komercijalni proizvod

Ekperimentalnim istraživanjima definisani su optimalni parametri prerade opasnog otpada na bazi nikla (poreklom iz procesa hidrogenovanja biljnih ulja) i predložen je tehnološki postupak njegove reciklaže.

Zahvalnica: Rezultati prikazani u radu predstavljaju deo istraživanja na projektu TR34023 čiju realizaciju finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

Reference

1. Đurković B., Đurković D.: Metalurgija retkih metala, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, 1991, 250-260.
2. C.Cutchev: Catalyst Recycling-An Elegant Loop, Malaysian Oil Science and Technology 2000, Vol. 11 No.1, 31-33.
3. J.Y.Lee, S.V.Rao, B.N.Kumar, D.J.Kang, B.R.Reddy: Nickel recovery from spent Raneynickel catalyst through dilute sulfuric acid leaching and soda ash precipitation, Journal of Hazardous Materials 176, 2010, 1122-1125.
4. E.A.Abdel-Ala, M.M.Rashad: Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid, Hydrometallurgy 74, 2004, 189-194.
5. B. Sulek, A. Szymczycha, W. Mulak, Sulphuric acid leaching of nickel from a spent catalysts, in: Proceedings of Global Symposium on Recycling, Waste Management and Clean Technology, Madryt, 2004, 2081-2090.
6. B.Mulak, A.Miazga, J.Szymczycha: Kinetics of nickel from spent catalyst in sulfuric acid solution, Int. J. Miner. Process. 77, 2005, 231-235.
7. V. Matković, B. Marković, M. Sokić, N. Vučković, Recycling of Spent Nickel Based Catalysts, Acta Metallurgica Slovaca, Special Issue, 12, 1, 2006, 284-288.
8. V. Matković, V. Vidojković, Lj. Ratković, V. Vujić, M. Paunović, S. Nedeljković: „Mogućnost korišćenja sekundarnih katalizatora na bazi nikla“ XXXV Savetovanje SHD, Beograd, 1993.
9. V. Matković, Lj. Ratković, V. Vidojković, V. Vujić, M. Paunović, D. Stanković: „Prerada otpadnih katalizatora na bazi nikla“, II Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine, Vrnjačka Banja, 1993, 525-527.
10. G. Berrebi, P. Dufresne and Y. Jacquier: „Recycling of Spent Catalysts“, Proceedings of the International Conference on the Recycling of Metals, Düsseldorf, Germany, 1992, 31-36.



ELECTRODEPOSITION OF CU-SB ALLOY FROM ACID TARTRATE ELECTROLYTE

A. Hrussanova, I. Krastev

"Rostislav Kaischew" Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract

The high corrosion resistance, high metallic lustre and wide range of applications of Sb and its alloys make their electrodeposition of practical importance. For example the addition of Sb to Cu improves the physico-mechanical properties of Cu coatings. Up to 5% Sb in the coatings give them decorative appearance. In the literature the data about Cu-Sb electrodeposition are scarce. Few alkaline and one acid electrolytes are proposed for Cu-Sb deposition. However most of them suffer from shortcomings such as frequent corrections of Sb concentration, toxicity etc.

In this study, the electrochemical processes of deposition and dissolution of both metals separately or together from acid methanesulfonate-tartrate electrolytes are investigated by cyclic voltametric technique.

The influence of different parameters of the electrodeposition process - current density, temperature, electrolyte composition and acidity on the antimony content, phase composition and morphology of the coatings is shown. The increase in current density leads to an increase in the antimony content in the alloy, as well as to an increase in the deposition rate of the alloy. The antimony content decreases with the rise in temperature, as expected. The increase in D(-)-tartaric acid concentration in the electrolyte leads to slight increase in antimony content.

The possibility of deposition of compact bright Cu-Sb coatings with up to 52 wt. % Sb from the investigated acid tartrate electrolytes is shown.

At high antimony content the deposition of multiphase heterogeneous coatings with ordered spatial distribution of the different alloy phases on the cathodic surface can be observed. The phenomena and the observed structures are very similar to those observed during electrodeposition of some other silver alloys, such as Ag-Sn, Ag-Sb, Ag-Bi and Ag-In.

Keywords: copper-antimony alloy, electrodeposition, ordered structures

1. Introduction

The high corrosion resistance, high metallic lustre and wide range of applications of Sb and its alloys make their electrodeposition of practical importance [1]. For example the addition of Sb to Cu improves the physico-mechanical properties of Cu coatings, as well as their corrosion resistance [2]. Up to 5% Sb in the coatings give them decorative appearance [3]. In the literature the data about Cu-Sb electrodeposition are scarce. Ammoniacal [4], cyanide [5], tartrate-cyanide [2, 5, 6], carbonate-tartrate containing HCl [7], sulphate-tartrate [8], polyphosphate [9] and pyrophosphate baths [3] were proposed for Cu-Sb deposition. Cu-Sb alloys with low antimony content are deposited from most of these electrolytes. Some of the electrolytes suffer from shortcomings such as frequent corrections of Sb concentration, toxicity etc. Recently, a procedure for single potential deposition of crystalline Cu₂Sb layers from aqueous solutions at room temperature was developed [10, 11]. This compound is a promising anode material for lithium-ion rechargeable batteries. The use of citric acid as a complex forming agent increases the solubility of antimony salts and shifts the reduction potentials of copper and antimony toward each other, enabling the direct deposition of the intermetallic compound at pH 6. Electrodeposition of Cu₂Sb directly onto conducting substrates represents a facile synthetic method for the synthesis of high quality samples with excellent electrical contact to a substrate, which is critical for further battery testing.

The present study shows the possibility of deposition of compact semi-bright Cu-Sb coatings with up to 52 wt. % Sb from acid tartrate electrolytes.

2. Experimental part

The composition of the investigated acid tartrate electrolyte is given in Table 1.

Table 1

Components	Composition, g (cm ³) dm ⁻³
CuSO ₄ · 5H ₂ O	16
K-SbO-C ₄ H ₄ O ₆ · 0.5H ₂ O	18
Methansulphonic acid (70%)	20
D(-)C ₄ H ₆ O ₆	96

The cyclic voltammetry (CV) experiments, as well as the anodic linear sweep voltammetry (ALSV) measurements were performed in a 100 cm³ three-electrode glass cell at room temperature without agitation of the electrolyte. The vertical working electrode (area 0.5 cm²) and the two counter electrodes were made of platinum. A saturated calomel (SCE) reference electrode was used.

The experiments were carried out by means of a computerized PAR 263A potentiostat/galvanostat using the Soft Corr II software. The sweep rate was varied from 5 to 1000 mV s⁻¹.

The coatings were deposited in a glass cell of 125 cm³. Distilled water and *pro analisi* grade reagents were used. Copper anode 5 x 1 cm was used. Coatings were deposited on 0.3 mm thick stainless steel substrates of dimensions 2 x 1 cm. Prior to deposition, the substrates were electrochemically degreased and pickled according to a standard procedure. The coatings are deposited at 20 °C unless it is stated otherwise, without agitation of the electrolyte.

The Cu and Sb percentage in the coatings depending on the electrolysis conditions was determined by X-ray fluorescence analysis (Fischerscope XDAL). The rate of deposition of the alloy (the thickness of the deposited coatings) was determined on the basis of XRF measurements. The surface morphology of the coatings was studied by optical and scanning electron microscopy (SEM). The phase analysis was performed by means of a Philips PW 1050 diffractometer at 2θ angles from 10° to 95° with CuK_α irradiation and scintillation detector.

3. Results and discussion

3.1. CV measurements

The hydrogen evolution in the absence of Cu and Sb in the electrolyte starts at about -300 mV (Figure 1, curve 1). In the absence of Sb, copper deposition starts at 0 V (curve 2). One cathodic maximum is registered at about -450 mV and the copper dissolution reaction starts at about 0 mV and reaches its maximal rate at a potential of 380 mV. Two cathodic peaks are registered on the voltammogram during electrodeposition of antimony (curve 3) - one cathodic maximum is at -630 mV and second cathodic maximum is registered at -400 mV during the reverse scan. The first peak could be attributed to deposition of antimony from tartrate complex on platinum and the second one is probably due to deposition of antimony on antimony and for this reason the peak is shifted to less negative potentials as compared to the second peak. The CV curve obtained using Sb working electrode confirms this suggestion – the maximum of antimony deposition peak is at about -410 mV. The positions of the antimony peaks offer the opportunity for co-deposition with copper.

One antimony dissolution maximum is observed in the anodic cycle at about 130 mV. It is more negative than the copper dissolution potential in this electrolyte. In this system, copper is a more positive element than antimony. The electrodeposition of the alloy is of regular type according to Brenner [12].

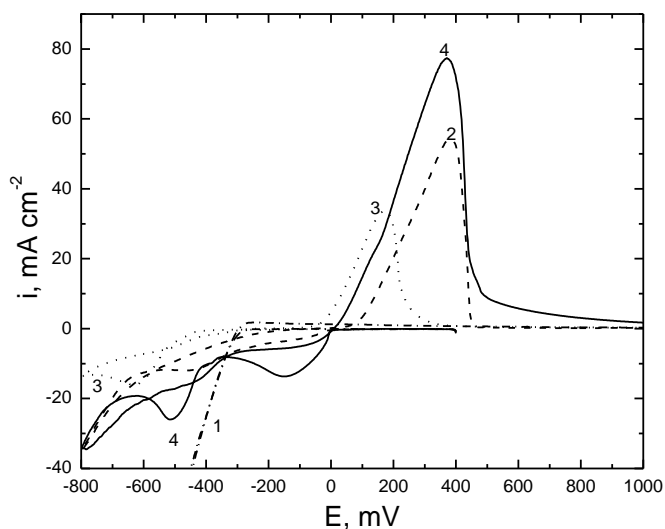


Figure 1. Cyclic voltammetric curves: 1 (- . - . -) – supporting electrolyte; 2 (- - -) - electrolyte with Cu; 3 (· · · ·) - electrolyte with Sb; 4 (—) – electrolyte with Cu and Sb; sweep rate 25 mV s^{-1} .

In the presence of both metals in the electrolyte (curve 4), 3 cathodic peaks are registered when scanning in negative direction. The first peak (deposition of pure copper) is shifted to less negative potentials (-140 mV) as compared to the peak in the antimony-free electrolyte (-450 mV). It seems that antimony depolarises copper deposition. On the other hand tartaric acid forms complexes with both metals, hence only a part of tartaric acid is complexed with copper, another part with antimony and this could be the reason for the higher and depolarized copper peak. The latter assumption is more probable, because the increase in tartaric acid concentration in the electrolytes containing only copper or antimony lead to decreased height and shift of the copper/antimony deposition peaks to more negative potentials (Figure 2a and b). This effect is more strongly pronounced at antimony.

In corroboration with the assumption about the influence of the tartaric acid is the fact that the third cathodic peak, observed at -516 mV (Figure 1, curve 4), is higher and depolarised with about 110 mV as compared to the peak in the copper free electrolyte.

A very small cathodic hump is observed at -380 mV. At this potential probably a copper-antimony alloy coating is deposited.

In the anodic part of the cyclic voltammetric curve only one electrochemical reaction is registered. The dissolution of the coating starts at potentials between this of pure copper and pure antimony dissolution. There is no maximum registered, that could be ascribed to the pure antimony phase. i.e. antimony is probably combined in alloy phases with copper. Another possibility is that pure antimony in the coating is covered by copper due to a replacement reaction when the system passes over the potential range of the antimony dissolution reaction at the sweep in the anodic direction.

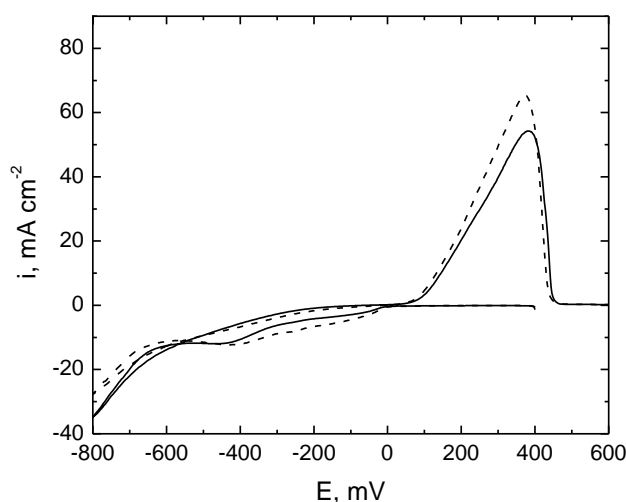


Figure 2a. CV curves in copper electrolyte: 1 (---) with 24 g dm^{-3} tartaric acid; 2 (—) with 96 g dm^{-3} tartaric acid

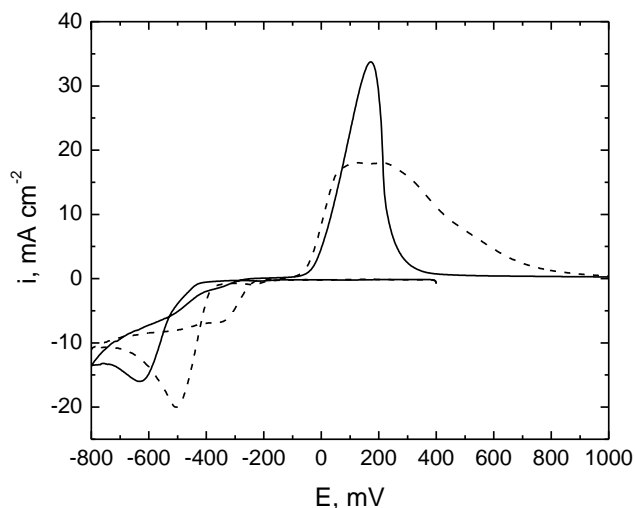


Figure 2b. CV curves in antimony electrolyte: 1 (---) with 24 g dm^{-3} tartaric acid; 2 (—) with 96 g dm^{-3} tartaric acid.

To verify this assumption anodic linear sweep voltammetry measurements were performed in solution containing only tartaric acid and MSA. Even in this case a separate peak corresponding to antimony dissolution is not observed, the dissolution of the coating begins at potentials of pure copper dissolution. Such a peak is observed when dissolution of Cu-Sb alloy is performed in electrolyte containing 200 g dm^{-3} tartaric acid. Possibly this amount of tartaric acid as a complex forming agent for antimony is sufficient to depolarize the dissolution of some excess amount of antimony in the coating strongly enough to enable the appearance of a separate antimony dissolution peak.

In order to study the rate controlling step of copper and alloy deposition and dissolution, cyclic voltammograms with different scan rate were recorded in the electrolyte containing both metals. The increase in sweep rate leads to increased height of the peaks and to the shift of the peaks in negative direction. The data about the dependence of the cathodic currents on sweep rate are presented in Figure 3.

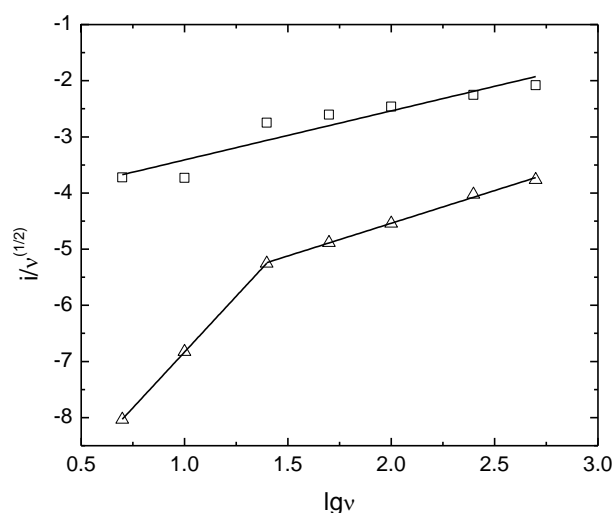


Figure 3. Dependence of $i/v^{1/2}$ on $\lg v$: (□) – I cathodic (copper) peak, (Δ) – III cathodic peak (alloy) peak

Linear dependence is observed for the I cathodic (pure copper deposition) peak. The deposition mechanism of the alloy corresponding to the III cathodic (alloy deposition) peak changes at scan rates of about 25 mV.s^{-1} and the slope of the respective linear curve decreases corresponding to the changes in the mass transport conditions during the alloy electrodeposition.

3.2. Composition and Deposition rate of Cu-Sb Alloy

It is possible to obtain semi bright compact coatings from the investigated electrolyte with antimony content of up to about 52 wt %. The influence of the current density on the antimony percentage in the coatings is shown in Figure 4. Each point of the curve represents the average of at least nine measurements in three different heights of the electrodes. The antimony content in the coatings sharply increases depending on the current density up to 0.5 A dm^{-2} . At higher current densities the antimony content in the coatings slightly increases. In alkaline ammonium-tartrate electrolytes the antimony content in the coatings doesn't exceed 7 wt%, while in cyanide-tartrate electrolytes it is possible to obtain brittle or spongy coating with a wide range of antimony contents [4].

The dependence of the deposition rate of the Cu-Sb coatings on the current density is almost linear (Figure 5). The deposition rate varies between 0.08 and $0.32 \text{ } \mu\text{m}$ per minute depending on the

current density. Each point of the curve represents the average of at least nine measurements in three different heights of the electrodes. Current densities of up to 1 A.dm^{-2} can be applied in the unstirred alloy electrolyte.

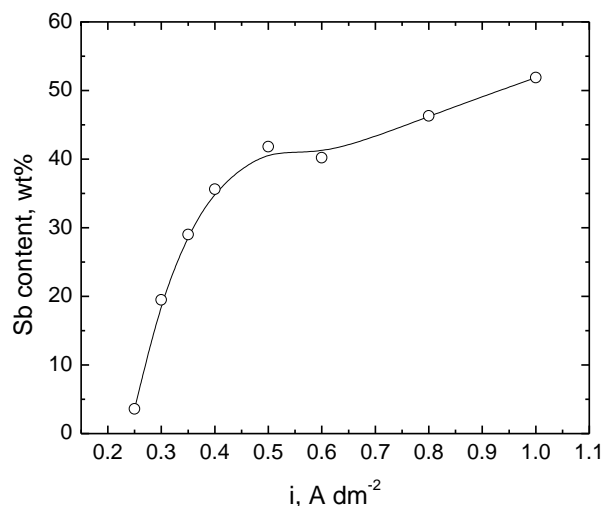


Figure 4. Effect of the current density on the antimony percentage in the coatings.

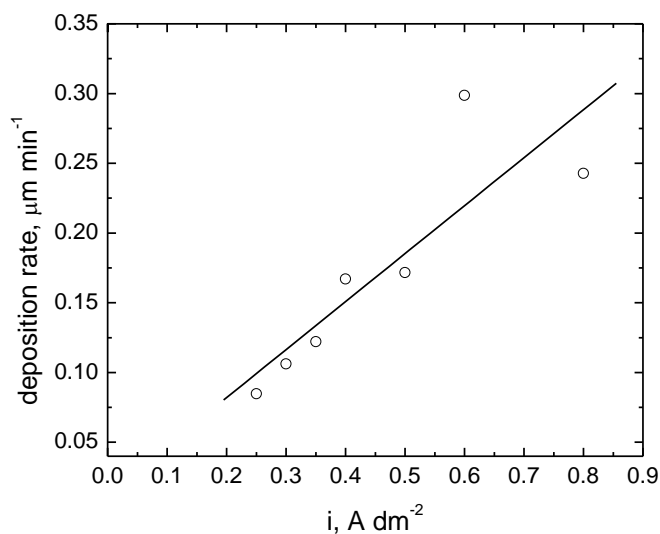
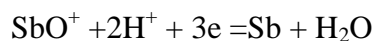


Figure 5. Effect of the current density on the deposition rate of the Cu-Sb coatings.

3.3. Influence of tartaric acid on antimony content in the coatings

The increase in tartaric acid concentration leads to slight increase in antimony content in the coatings (Figure 6). This increase could be due to 2 reasons. The antimony deposition in the strong acid electrolyte runs through the following reaction:



The increased acidity of the electrolyte could favour the antimony deposition, although the change of the pH-value of the strong acid electrolyte is not so substantial (from 0.89 down to 0.74).

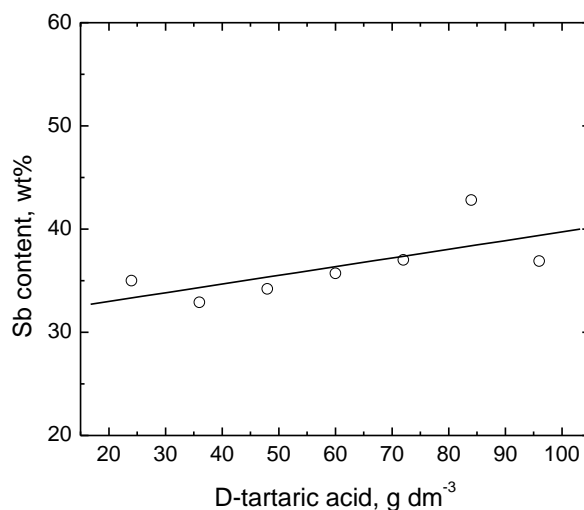


Figure 6. Effect of the tartaric acid on the antimony percentage in the coatings deposited at 0.6 A dm^{-2}

On the other hand tartaric acid forms relatively strong complexes with both metals and inhibits their deposition, so that some combined effect of both factors could be the reason for this behaviour.

3.4. Influence of methansulphonic acid on antimony content in the coatings

The influence of the concentration of methansulphonic acid in the electrolyte on antimony content in the coatings is much stronger than the influence of tartaric acid. The increase in methansulphonic acid from 10 to $35 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ leads to increase in antimony content three times (Figure 7). This confirms the assumption that the acidity of the electrolyte exerts a strong effect on the percentage of the deposited alloy.

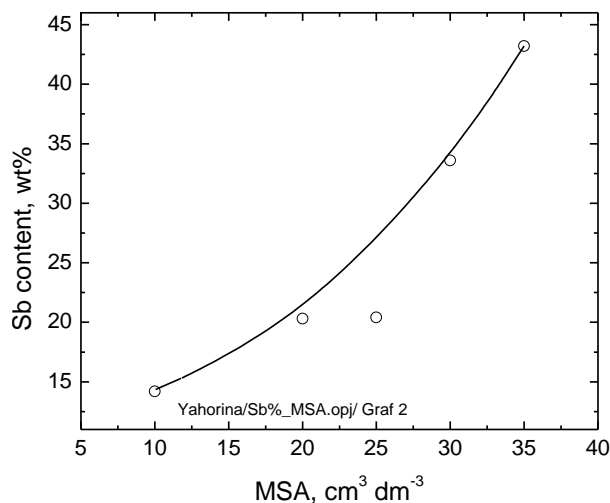


Figure 7. Effect of MSA on the antimony percentage in the coatings deposited at 0.6 A dm^{-2}

3.5. Effect of the temperature on the antimony content in the coatings

As expected, the rise in temperature leads to decrease in antimony (less noble element) content (Figure 8). Similar results were obtained by Yurinskaia and Popov [8] in sulfate-tartrate electrolytes, but the coatings obtained from their electrolyte contain up to 10 wt. % antimony. The linear dependence shows a slope of about 1 wt. % Sb per °C when the deposition temperature is increased.

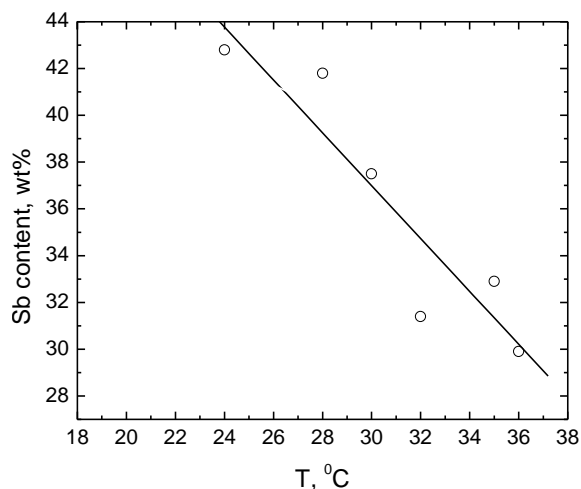


Figure 8. Effect of temperature on antimony content in the coatings deposited at 0.6 A dm^{-2}

3.6. Phase composition

At low antimony content in the alloy (up to 10 wt. %) only the copper phase (α -phase) is present in the coatings (Figure 9). At higher antimony contents three phases are registered in the alloy: Cu, Cu_2Sb (η - phase) and pure Sb. The phase composition does not depend on the antimony content in the range 10-50 wt. % Sb, in contrast to the coatings obtained in alkaline cyanide-tartrate by E. Raub [4]. He found that at antimony content from 0 to 13.8 wt. % only the copper phase is present in the alloy. From 13.8 to 43.2 wt. % Sb the ϵ -phase (Cu_3Sb), from to 43.2 to 58 wt. % Sb –

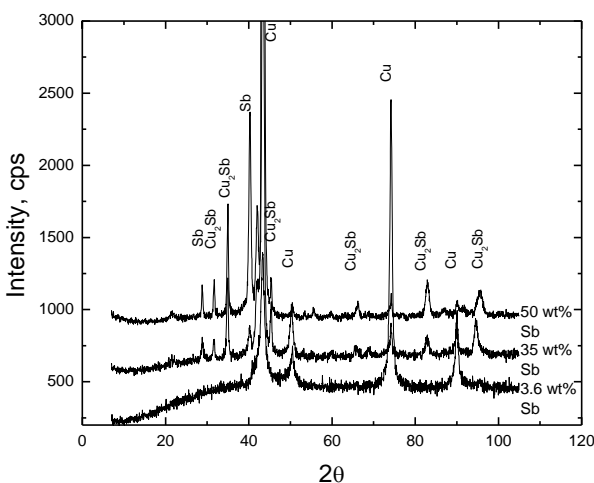


Figure 9. X-ray diffractograms of Cu-Sb alloy coatings with different antimony content

the ζ -phase ($\text{Cu}_{10}\text{Sb}_3$), and from 58 to 100 wt. % Sb – the ζ + η phases are registered. Pure antimony phase appears at copper content up to 42%.

3.7. Surface morphology

The co-deposition of Sb leads to deposition of semi-bright coatings. At room temperature in the current density interval between 0.2 and 1.0 A dm^{-2} heterogeneous multiphase coatings can be deposited, with an ordered spatial distribution of the different phases on the surface of the cathode. Under certain conditions the different phases could self-organize themselves in ordered vertical structures, as shown in Figure 8a.

The phase heterogeneity of the alloy is well visible. Antimony forms island structures on copper (bright areas on Figure 10a) similar to the bismuth islands on copper substrates [13, 14]. The antimony content in these bright areas is in the range from 45 to 70 wt. %, while the dark areas are composed mainly of copper (antimony content is about 1-2.2 wt %). The structure of the antimony rich phases and the copper-rich phases is completely different (Figure 10c,d). The increase in current density (i.e increased antimony content in the coatings) leads to coalescence of antimony-rich areas and formation of very interesting structures (Figure 10b).

Ordered structures are observed not only on the surface of the coatings. The cross-section of a Cu-Sb coating on a flat copper substrate shows a lamellar structure (Figure 11). The antimony content in the bright lamellas is about 60-70 wt. % and in dark ones – about 3 wt. %.

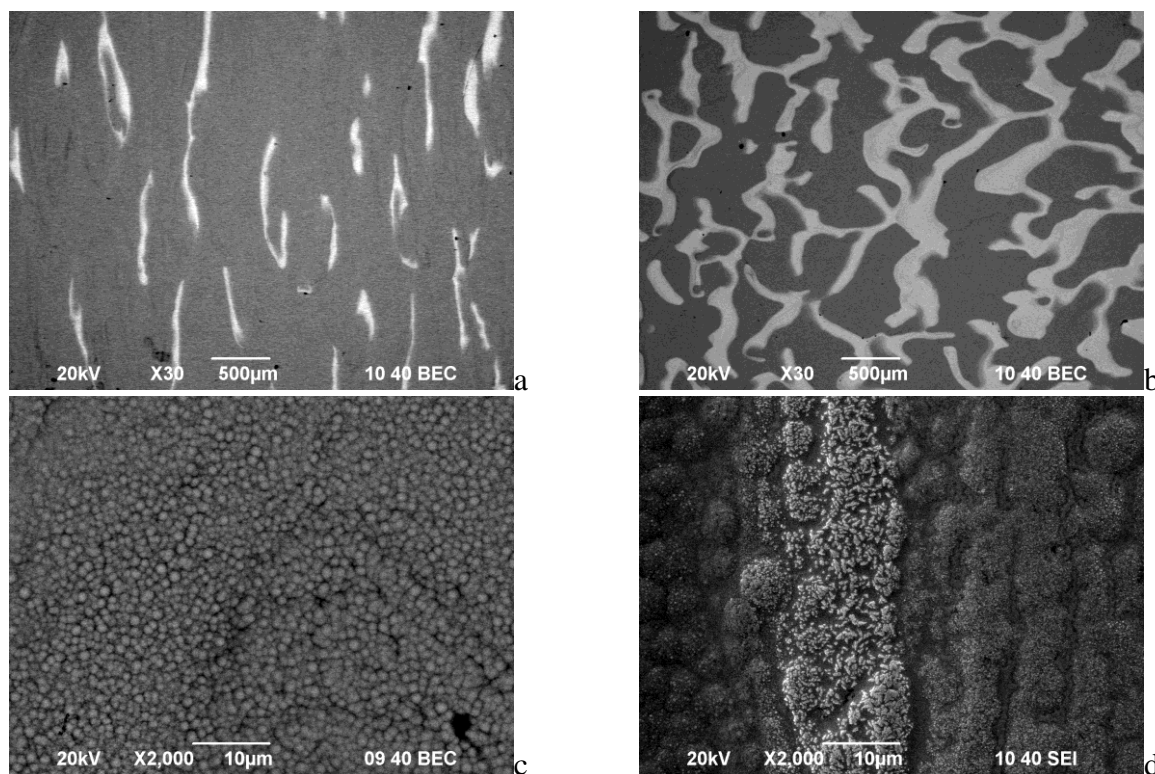


Fig.10. SEM micrograph of an Cu-Sb alloy coating deposited at: a) 0.4 A dm^{-2} ; b) 0.8 A dm^{-2} ;
c) dark area; d) bright area

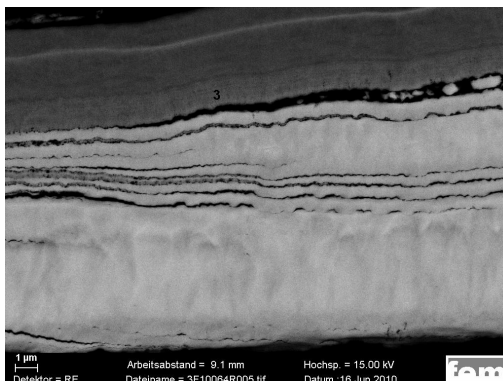


Fig.11. Cross-section of a Cu-Sb alloy coating obtained at 0.6 A dm^{-2}

4. Conclusion

Semi-bright compact copper-antimony alloys can be deposited from the investigated acid tartrate electrolyte with antimony content up to 52 wt. % depending on the applied current density. At certain experimental conditions heterogeneous coatings with a spatial distribution of phases with different antimony content are deposited. The different phases could spontaneously organize themselves in periodic ordered structures combining in this way their properties forming a new composite material.

Acknowledgements

The authors are thankful to Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for the support of Project 436 BUL 113/ 97-0-4.

References:

1. Sadana, Y. N., Singh, J. P., Kumar, K. *Surf. Technol.* 1985, 24, 319-353
2. Saifullin, R. S., Mel'nikov, P. S., Vozdvizhenskii, G. S. *U.S.S.R. Patent 306,193*, 1971
3. Galinker, V. S., Yaroshinskii, A. I., Kudra, O. K. *Protection of Metals* 1974, 4, 457-458 (in Russian)
4. Raub, E., *Z. Erzbergbau Mettalhüttenwesen*, 1952, 5, 153-160 (in German)
5. Raub, E., Dehoust, G., Ramcke, K. *Metall (Berlin)* 1968, 22 (6), 573 - 576 (in German)
6. Melnikov, P. S., Saifulin, R. S. *Protection of Metals* 1972, 8, 355-358 (in Russian)
7. Akhmetov, T. Z., Toibaev, B. K., Zebreva, A. I. *Elektrokhimiya* 1973, 9 (9), 1306 - 1309 (in Russian)
8. Yurinskaia, L. V., Popov, S. Ya. *Protective Metallic and Oxide Coatings, Metal Corrosion and Electrochemistry*, N. P. Fedot'ev, Izd. Nauka, Moskva-Leningrad, 1968, 86-191 (in Russian)
9. Kudra, O. K., Galinker, V. S., Yaroshinskii, A. I. *Zh. Khim.* 1974 Abstract 18L343; *Chem. Abstracts* 1975, 83, 67731w.
10. Mosby, J. M., Prieto, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130 (32), 10656-10661
11. Mosby, J. M., Johnson, D. C., Prieto, A. L. *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157 (6), 99-105
12. Brenner, A. *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice*. 1st edn., Vol. 1. Academic Press, New York and London (1963), 76
13. Krastev, I., Valkova, T., Zielonka, A. *J. Appl. Electrochem.* 2003, 33, 1199-1204
14. Krastev, I., Valkova, T., Zielonka, A. *J. Appl. Electrochem.* 2004, 34, 79-85



COMPRESS AS A FUNCTION OF INTEGRITY ASSESSMENT OF PRESSURE EQUIPMENT

COMPRESS U FUNKCIJI OCENE INTEGRITETA OPREME POD PRITISKOM

Mr Vujadin Aleksić, dipl.inž.rud., IWE

Institute for testing materials-IMS Institute, 11000 Belgrade, Bulevar vojvode Mišića 43, Serbia

Institut za ispitivanje materijala IMS, 11000 Beograd, Bulevar vojvode Mišića 43, Srbija

vujadin.aleksic@institutims.rs

Abstract

Pressure equipment must be designed, manufactured and tested according to new regulations of the European Union (Directive 97/23/EC), and equipped and installed in such a way that ensures security when introduced into service. It is handled in accordance with the manufacturer instructions or under prescribed conditions.

Integrity assessment of pressure equipment, after a certain time in operation, is performed in accordance with legal and technical regulations, according to which the application of harmonized standards for auditors of equipment is optional. Increased responsibility of examiners and assessors, as well as designers and manufacturers, giving greater freedom in the choice of calculation methods for assessing the integrity of the equipment, and all that security and safety in operation.

The paper presents a methodological approach to modeling and integrity assessment of pressure vessel using a computer program COMPRESS, according to a new and general approach for pressure (Pressure Equipment Directive - PED), relating to essential safety requirements, test and control solutions.

Key words: Directive 97/23/EC, pressure equipment, pressure vessel, a computer program COMPRESS

Izvod

Oprema pod pritiskom mora biti projektovana, proizvedena i proverena, prema novoj regulativi Evropske unije (Direktiva 97/23/EC), a opremljena i instalisana na takav način da osigurava bezbednost kad se uvede u eksploataciju. Njom se rukuje u skladu sa uputstvima proizvođača ili prema propisanim radnim uslovima.

Ocena integriteta opreme pod pritiskom, posle određenog vremena provedenog u eksploataciji, obavlja se u saglasnosti sa pravnom i tehničkom regulativom, prema kojoj je primena usaglašenih standarda za ocenjivača opreme neobavezna. Povećana odgovornost ispitivača i ocenjivača, kao i projektanta i proizvođača, daje veću slobodu u izboru metoda za ocenu integriteta opreme, a u funkciji sigurnosti i bezbednosti u eksploataciji.

U radu je dat metodološki pristup modeliranju i oceni integriteta posude pod pritiskom pomoću kompjuterskog programa COMPRESS, saglasno novom i opštem pristupu za opremu pod pritiskom (Pressure Equipment Directive – PED), koji se odnose na osnovne zahteve sigurnosti, ispitivanja i kontrolne proračune.

Ključne riječi: Direktiva 97/23/EC, oprema pod pritiskom, posuda pod pritiskom, kompjuterski program COMPRESS

Uvod

Integritet konstrukcija je relativno nova naučna i inženjerska disciplina. Ona obuhvata analizu stanja i dijagnostiku ponašanja i popuštanja, procenu veka i revitalizaciju konstrukcije. To znači da, osim uobičajene situacije u kojoj treba proceniti vek konstrukcije kada se ispitivanjem bez razaranja otkrije greška, ova disciplina obuhvata i analizu naponskog stanja. Na taj način se dobija precizna i detaljnija raspodela pomeranja, deformacija i napona, koja omogućava da se utvrde kritična mesta u konstrukciji. Ovaj pristup je posebno važan za konstrukcije koje su izložene složenom opterećenju, kao što je oprema pod pritiskom.

Iako u zakonodavstvo Republike Srbije nije izvršeno prenošenje direktiva EU za posude pod pritiskom [1], ne postoje prepreke za njihovo korišćenje. Direktivom 97/23/EC [2] su propisani zahtevi koji moraju biti ispunjeni pri projektovanju, izradi i ocenjivanju usaglašenosti opreme pod pritiskom i sklopova za dozvoljeni pritisak veći od 0,5 bar.

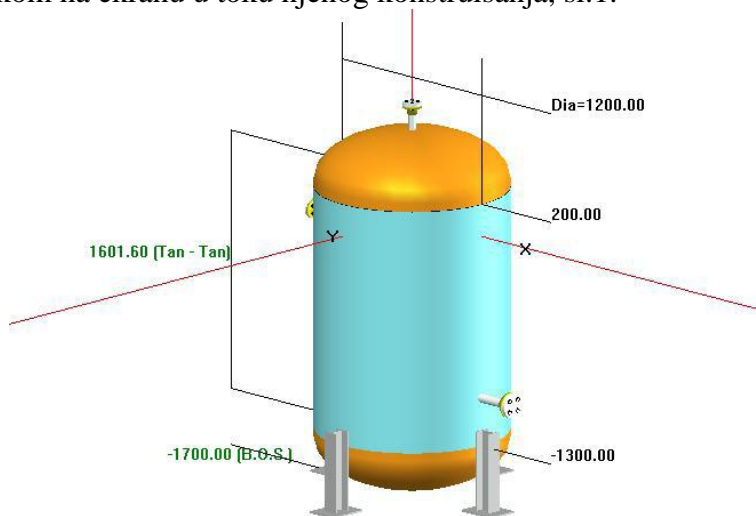
Povećana odgovornost proizvođača daje veću slobodu u radu, primenu boljeg i savremenijeg pristupa i mogućnost uštede na troškovima.

Jedan od tih pristupa je i korišćenje specijalnih kompjuterskih programa, kao što je COMPRESS, pri proračunu konstrukcije ili oceni integriteta postojeće posude pod pritiskom.

Prema Direktivi metode proračuna moraju pružiti dovoljno bezbednosti u skladu sa zahtevima. Zahtevi se mogu ispuniti primenom jedne od sledećih metoda, kako u datom trenutku odgovara, ako treba kao dopuna ili kombinacija sa drugim metodom: pomoću formula, primenom metode konačnih elemenata, analizama, parametrima mehanike loma.

Kompjuterski program COMPRESS

COMPRESS za Windows [3], korišćen u ovom radu za izradu primera, je potpuno interaktivan sistem za konstruisanje posuda, jedinstven po tome što je posuda iscrtana u razmeri u 3 dimenzije sa renderovanom grafikom na ekranu u toku njenog konstruisanja, sl.1.



Slika1. Prikaz modela rezervoara za vazduh [4] u okruženju programa COMPRESS

COMPRESS grafički ilustruje kako su komponente povezane ili spojene i razmatra kompletnu posudu u svakom trenutku. Grafički prikaz omogućuje lako prepoznavanje dimenzionalnih ulaznih grešaka čim se pojave.

Interaktivna metoda rada u COMPRESS-u znači da je sređivanje rezultata bilo koje komponente posude u automatskoj korelaciji sa drugim komponentama posude. Svi ulazni podaci i promene pri uređivanju neprekidno utiču na celokupnu posudu.

COMPRESS ima intuitivan način prikazivanja informacije koja je upisana. Jednostavno rečeno, slika nacrtana na ekranu neposredno korespondira s ulaznim podatkom.

Korist od ove osobine je da ćete uvek znati gde se nalazite unutar dizajna. Kao rezultat COMPRESS trenutnih povratnih informacija, većina grešaka može se lako prepoznati i ispraviti.

Pri projektiranju novih ili oceni postojećih posuda, omogućeno vam je modeliranje gotovo svih postojećih geometrija.

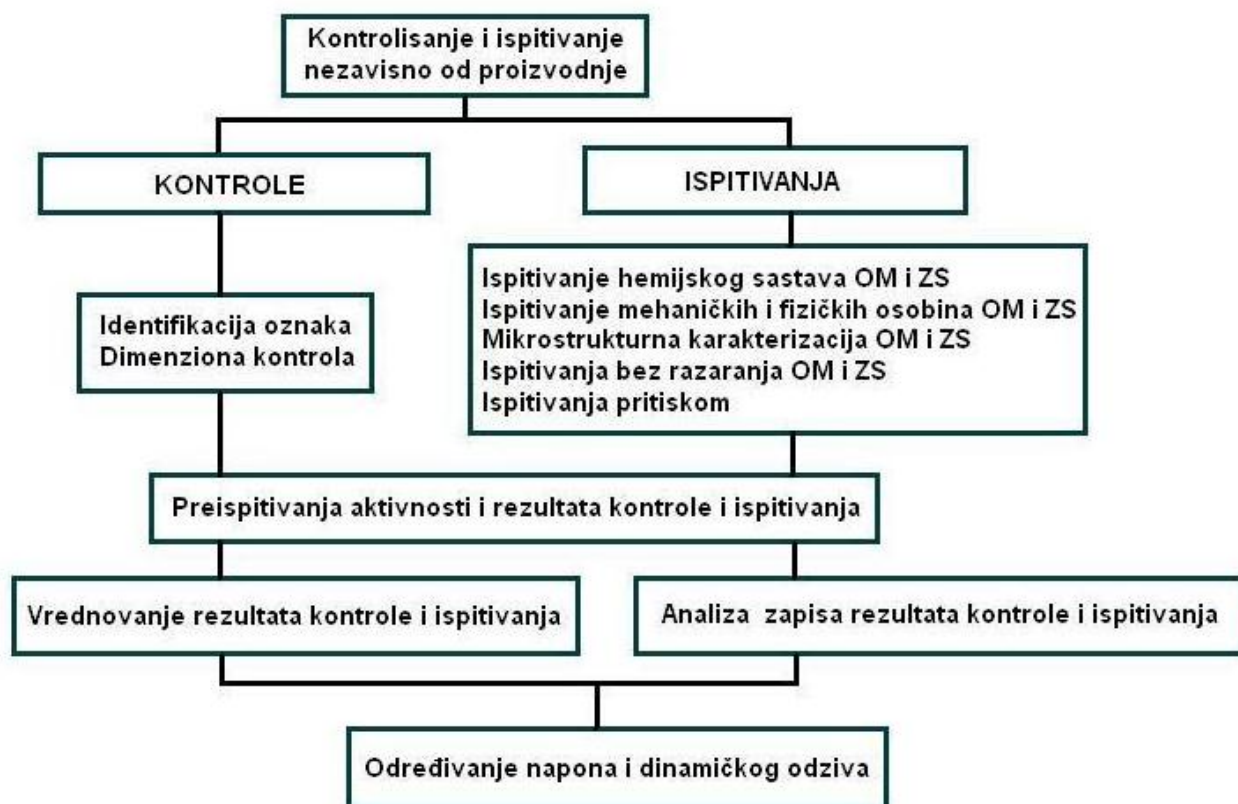
Ako se krše pravila standarda (na primjer, veličina zavarenog spoja je premala) COMPRESS nas upozorava dajući poruke upozorenje, ali se ne mora prestati sa izvršenjem zadatka. Na korisniku je odgovornost da vodi računa o porukama upozorenja i preduzima odgovarajuće mere.

Zadatak COMPRESS je projektovanje ili ocena postojeće posude pod pritiskom i izmjenjivača toplote, koristeći se industrijskim standardnim metodama proračuna. To su standardne, fabričke metode proračuna za proračun tela posuda i izmjenjivača, kao i metoda konačnih elemenata koja se koristi za proračun naponskog stanja u posudi ili izmjenjivač toplote.

COMPRESS je odlična inženjerska alatka i veoma moćan i korisnički orjentisan program. Međutim, on ne može biti zamena za obrazovanog i kompetentnog inženjera ili konstruktora posuda pod pritiskom. COMPRESS će nam pomoći u projektovanju posude, ali neće misliti umesto nas, niti donositi dobre odluke. Za razmišljanje i adekvatnu osposobljenost odgovoran je korisnik programa.

Ocena integriteta posuda pod pritiskom u eksploataciji

Ocena integriteta posuda pod pritiskom u eksploataciji zavisi od mogućnosti otkrivanja i određivanja vrste, položaja i veličine greške u osnovnom materijalu (OM) i zavarenim spojevima (ZS). Na sl.2 prikazana je shema aktivnosti kontrolisanja i ispitivanja bez (IBR) i sa razaranjem (IR), posuda pod pritiskom.



Slika 2. Šema aktivnosti kontrolisanja i ispitivanja posuda pod pritiskom

Metodološki princip za ocenu stanja integriteta posuda pod pritiskom u eksploataciji kada ne postoji projektna i konstrukcijska dokumentacija zasnovan je na sledećem planu i programu ispitivanja i kontrolisanja;

1. Utvrđivanje kvaliteta materijala posude bez razaranja – metodom replike.
2. Vizuelna i dimenziona kontrola.
3. Utvrđivanje minimalne debljine zida.
4. IBR ZS i OM (magnetne čestice, penetranti, radiografija, ultrazvuk).
5. Kontrolni proračun čvrstoće posude i ventila sigurnosti.
6. Unutrašnji pregled posude.
7. Ispitivanja pritiskom.
8. Analiza stanja i procena preostalog veka.
9. Izrada projekta izvedenog stanja na osnovu tehničke dokumentacije.

Ocena integriteta rezervoara za vazduh programom COMPRESS

Rezervoar za vazduh spada u grupu stabilnih posuda pod pritiskom. Namenjen je za smeštaj i usmeravanje komprimovanog vazduha do potrošača. Sastoji se od cilindričnog omotača i dva torisferična duboka stanca. Posuda je izrađena zavarivanjem, jednodelna je sa jednostrukim zidom i propisano je zaštićena. Na posudi su ugrađeni manometar i ventil sigurnosti. Rezervoar je instaliran u proizvodnoj hali, na četiri oslonca, kao vertikalna stabilna posuda pod pritiskom. Ima natpisnu tablicu proizvođača, ali za isti ne postoji projektna i atestno-tehnička dokumentacija.

Program kontrole

Priprema za ispitivanje

U okviru priprema za ispitivanje bez razaranja urađeno je sledeće:

- Određena su karakteristična merna mesta za utvrđivanje minimalne debljine zida,
- Pripremljene površine za ispitivanje bez razaranja s obzirom na karakteristike opreme kojom je izvršeno ispitivanja (brušenje zaštitne farbe na OM rezervoara i zonama ZS-a).

Dimenziona kontrola

Dimenzionom kontrolom (DK) su utvrđene sve mere rezervoara i priključaka na njemu, kao i debljine lima. Mere su neophodne za određivanje klase posude i obima ispitivanja bez razaranja, kontrolni proračun čvrstoće i izradu grafičke dokumentacije.

Ispitivanja bez razaranja

Kritična mesta na rezervoaru su najčešće zavareni spojevi, a retko greške u osnovnom materijalu-dvoplatnost. Iz tog razloga, izbor metode i obim ispitivanja bez razaranja (IBR ispitivanja) zavisi isključivo od klase posude i kvaliteta zavarenih spojeva [5].

Vizuelno ispitivanje

Vizuelna ispitivanja (VT) obuhvataju pregled rezervoara kao celine po pitanju mehaničkog oštećenja, deformacija, korozije ili drugih tragova oštećenja, kao i vizuelna ispitivanja zavarenih spojeva prema standardu SRPS EN 970. Ova ispitivanja odnose se na oblik lica zavarenog spoja, nadvišenje, ravnomernost njegove širine po celoj dužini, zareze i slično. Obim ispitivanja: 100% zavareni spojevi i rezervoar u celini (spoljni i unutrašnji pregled).

Ispitivanje ultrazvukom

Ispitivanje ultrazvukom (UT) omogućava utvrđivanje debljine zida lima (primena demetra-ultrazvučnog instrumenta za ispitivanje pod pravim uglom) EN 14127. Obim ispitivanja: 72 merna mesta na rezervoaru, a na priključnim elementima po 2 merna mesta.

Polazni podaci za proračun

Uzimajući opšte i lokacijske činioce rezervoar spada u IV klasu posuda pod pritiskom.

Tabela 1. Mehanička svojstva materijala Č.1204 i podaci za proračun

Modul elastičnosti	Poasonov koeficijent	Granica tečenja na 20°C	Zatezna čvrstoća	Izduženje	Žilavost KU/3	Savijanje
E [MPa]	ν []	R_{eH} [MPa]	R_m [MPa]	$Lo=5d$ [%]	[J]	$\alpha=180^\circ$
200000	0.3	245	400-490	22	49	D=2a

Tabela 2. Polazni podaci za proračun

Tabela 2: Potražni podaci za proračun

p=10 bar=10·10 ⁵ Pa		Proračunski pritisak		
t=100 °C		Proračunska temperatura		
K=245 N/mm ²		Čvrstoća za izabrani materijal		
K=220 N/mm ²		Proračunska čvrstoća za izabrani materijal na proračunskoj temperaturi		
S=1.5	S=1.4	Stepen sigurnosti...	...za plašt	...za dance
v _v =0.80		Koef.valjanosti zavarenog spoja prema klasi posude		v=min(v _A , v _v); Min.koef. valjanosti zavarenog spoja na omotaču
v _A		Koef.oslabljenja usled postojanja izreza na omotaču		
C ₁ =0		Dodatak za dozvoljeno odstupanje dimenzija materijala prema SRPS C.B4.014		
C ₂ =0		Dodatak zbog smanjenja debljine lima usled korozije (za trenutno stanje rezervoara)		
D _s =1200 mm		Spoljni prečnik omotača		
Minimalna debljina zida ... utvrđena merenjem				
...omotača	...cilindričnog dela danca	...sfernog dela danca	...torusnog dela danca	... priključka za DOVOD/ODVOD vazduha
S _{Omin} =5.7 mm	S _{DCmin} =7.4 mm	S _{DSmin} =7.3 mm	S _{DTmin} =7.4 mm	SPR _{min} =3.9 mm

Kontrolni proračun čvrstoće rezervoara

Kontrolni proračun čvrstoće prema zahtevu standarda SRPS M.E2.153 i pravilniku 16/83 [6] za stabilne posude pod pritiskom urađen je u programu COMPRESS, na bazi dimenzione kontrole i ultrazvučnog merenja debljine lima rezervoara i priključnih elemenata. Na osnovu rezultata izvršenih ispitivanja i kontrolnog proračuna čvrstoće urađena je atestno-tehnička dokumentacija, analiza stanja i procena preostalog veka eksploatacije posude.

Proračun performansi ventila sigurnosti

Proračun performansi ventila sigurnosti prema zahtevima Standarda SRPS ISO 4126-1, SRPS M.E0.060 i SRPS M.E2.170 urađen je tako da ukupni protok kroz ventil bude dovoljan da odvede

predviđenu (najveću) količinu vazduha, koji se dovede u rezervoar, pri pritisku koji nastaje pri potpunom otvaranju ventila, odnosno pri pritisku na koji se ventil sigurnosti podešava (baždari).

Opterećenja za proračun

Merodavna opterećenja proističu iz standarda, a odnose se na projektovanje, proračun i konstruisanje stabilnih posuda pod pritiskom za vazduh. Za ovu vrstu, namene i klasu posude, razmatrana su sledeća opterećenja:

1. mirno opterećenja stvorena unutrašnjim pritiskom;
2. opterećenja izazvana sopstvenom masom posude i masom radne, odnosno ispitne materije;
3. lokalna naprezanja na mestima priključaka/oslonaca;
4. opterećenje izazvano dizanjem praznog rezervoara.

Za slučaj opterećenja pod rednim brojem 1, usvaja se ispitni pritisak od 13 bar (1.3 Mpa).

Za slučaj opterećenja pod rednim brojem 2, usvaja se kontinualno raspoređena masa posude i masa maksimalnog punjenja po čitavom rezervoaru.

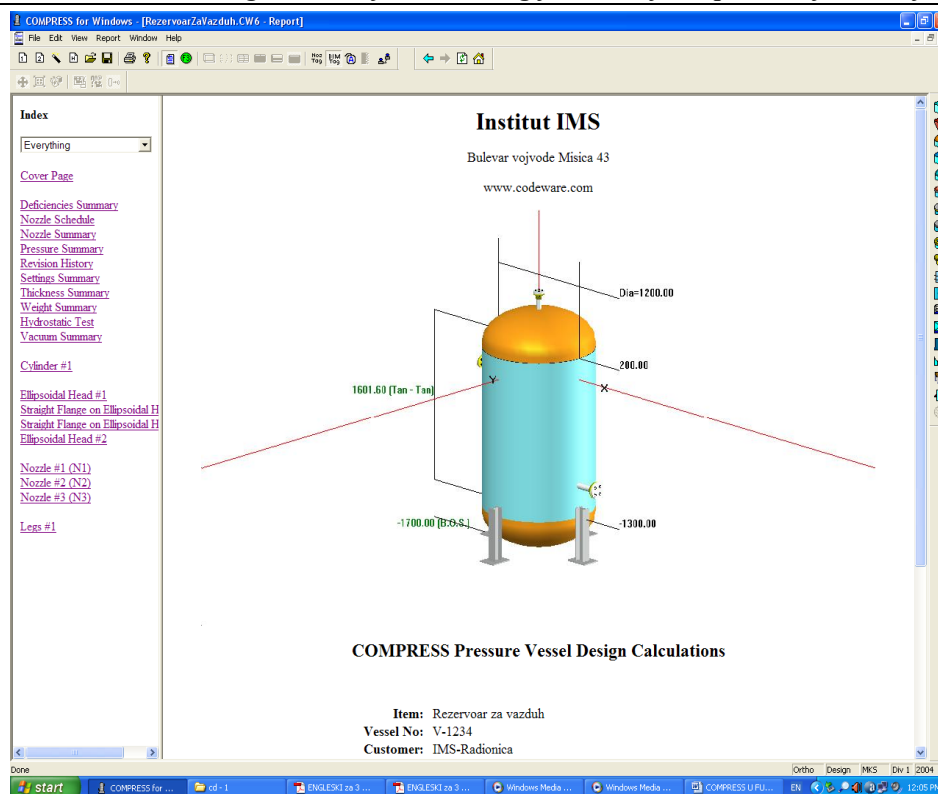
Naprezanja izazvana slučajem opterećenja pod rednim brojem 3, uzeta su u obzir specifičnom koncepcijom modeliranja rezervoara MKE na tim mestima sa mogućnošću proračuna MKE u cilju dobijanja tačnije raspodele napona oko priključka, a time i sagledavanje uticaja koncentracije napona na čitavu strukturu.

Za slučaj opterećenja 4, izazvanog dizanjem praznog rezervoara preko uški rezervoara čeličnim užadima, usvaja se opterećenje izazvano delovanjem sopstvene mase rezervoara.

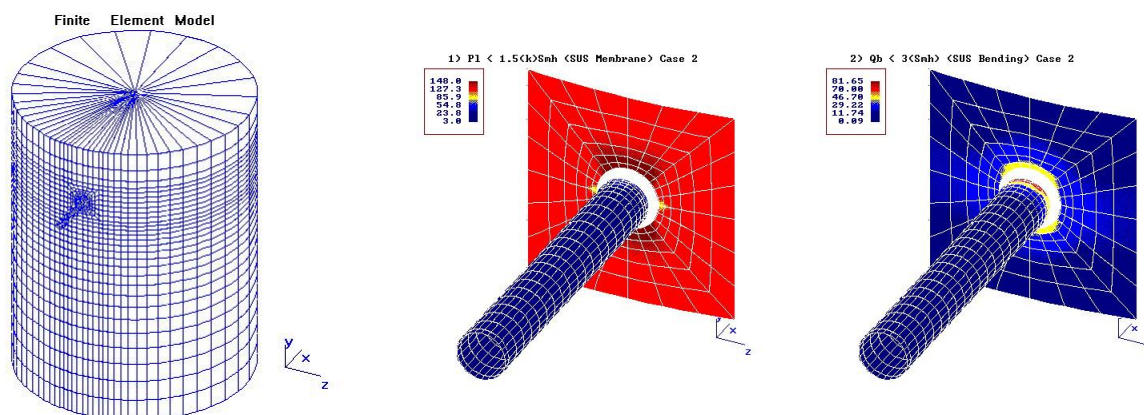
Najveće dozvoljene deformacije su definisane zahtevom da kod primenjenih opterećenja ne smeju postojati trajne deformacije, a one su definisane kvalitetom materijala od koga je izrađena posuda.

Rezultati proračuna

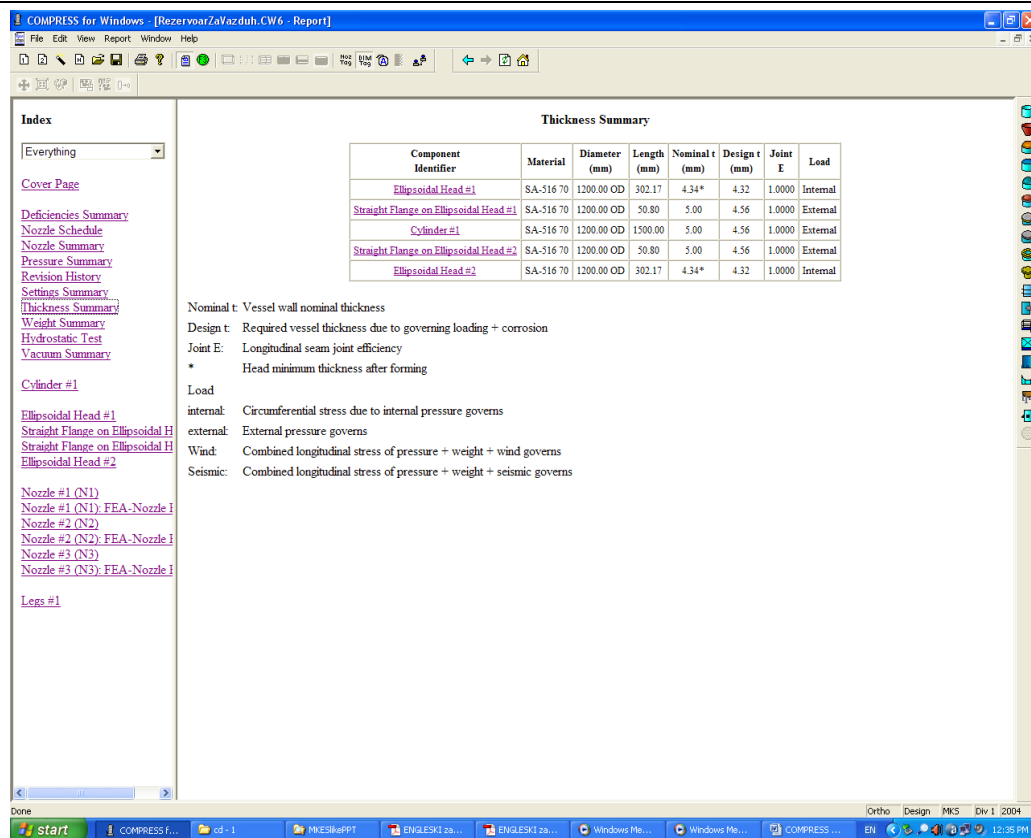
Za polazne podatke i usvojena opterećenja program COMPRESS automatski pravi proračune čvrstoće i stabilnosti posude, a rezultate prikazuje u vidu grafičkih prikaza i tabela, kao što je prikazano na slikama 3, 4 i 5.



Sl.3 Naslovna strana proračuna rezervoara u programu COMPRESS



Sl.5 Model konačnih elemenata uboda na rezervoaru i ilustrativni prikaz naponskog stanja za slučaj opterećenja pritiskom i savijanjem prikljucka za odvod vazduha u programu COMPRESS



The screenshot shows the COMPRESS software interface. On the left is a sidebar with a tree view of the project components, including 'Cover Page', 'Deficiencies Summary', 'Nozzle Schedule', 'Nozzle Summary', 'Pressure Summary', 'Revision History', 'Settings Summary', 'Thickness Summary', 'Weight Summary', 'Hydrostatic Test', 'Vacuum Summary', 'Cylinder #1', 'Ellipsoidal Head #1', 'Straight Flange on Ellipsoidal H', 'Straight Flange on Ellipsoidal H', 'Ellipsoidal Head #2', 'Nozzle #1 (N1)', 'Nozzle #1 (N1): FEA-Nozzle', 'Nozzle #2 (N2)', 'Nozzle #2 (N2): FEA-Nozzle', 'Nozzle #3 (N3)', 'Nozzle #3 (N3): FEA-Nozzle', and 'Legs #1'. The main window displays the 'Thickness Summary' table.

Component Identifier	Material	Diameter (mm)	Length (mm)	Nominal t (mm)	Design t (mm)	Joint E	Load
Ellipsoidal Head #1	SA-516 70	1200.00 OD	302.17	4.34*	4.32	1.0000	Internal
Straight Flange on Ellipsoidal Head #1	SA-516 70	1200.00 OD	50.80	5.00	4.56	1.0000	External
Cylinder #1	SA-516 70	1200.00 OD	1500.00	5.00	4.56	1.0000	External
Straight Flange on Ellipsoidal Head #2	SA-516 70	1200.00 OD	50.80	5.00	4.56	1.0000	External
Ellipsoidal Head #2	SA-516 70	1200.00 OD	302.17	4.34*	4.32	1.0000	Internal

Nominal t: Vessel wall nominal thickness
Design t: Required vessel thickness due to governing loading + corrosion
Joint E: Longitudinal seam joint efficiency
* Head minimum thickness after forming
Load
internal: Circumferential stress due to internal pressure governs
external: External pressure governs
Wind: Combined longitudinal stress of pressure + weight + wind governs
Seismic: Combined longitudinal stress of pressure + weight + seismic governs

Sl.4 Tabelarni prikaz proračunatih debljina elemenata rezervoara u programu COMPRESS

Na osnovu proračunom dobijenih debljina elemenata posude pod pritiskom vrši se poređenje sa izmerenim vrednostima i donose odgovarajuće odluke zadovoljava/ne zadovoljava. U konkretnom slučaju minimalne debljina zida elemenata rezervoara **zadovoljavaju** eksploatacione uslove.

Zaključak

Ilustrativni primer proračuna rezervoara za vazduh, u programu COMPRESS je pokazao mogućnost primene ovog programa u delu direktive (Pressure Equipment Directive – PED 97/23/EC), koji se odnosi na ocenu integriteta posude pod pritiskom, osnovne zahteve sigurnosti, proračune i projektovanje, kao i ispitivanja i kontrolne proračune.

Literatura

- [1] A.Petrović, M.Banjac, N.Jović: Tehnička regulativa u oblasti posuda pod pritiskom - paralela stanje u Srbiji – Evropske norme, Festival kvaliteta 2005, 32. Nacionalna konferencija o kvalitetu, Kragujevac 19. - 21. Maj 2005, str. B-125 do B-130
- [2] Pressure Equipment Directive – PED 97/23/EC
- [3] <http://www.codeware.com/compress/index.html>
- [4] Kontrolni proračun čvrstoće i izrada atestno - tehničke dokumentacije rezervoara za vazduh $V=2.0 \text{ m}^3$, Broj projekta: MP-0107CM, Identifikaciona oznaka IMS: 421114-07/01, Institut za ispitivanje materijala IMS, Beograd, 2007
- [5] Standardi i propisi vezani za IBR ispitivanja osnovnog materijala i zavarernih spojeva
- [6] Standardi i propisi vezani za proračun, izradu i eksploataciju posuda pod pritiskom



ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF COMPOUNDS SYNTHESIZED FROM 4-HYDROXY-2H-[1]-BENZOPYRAN-2-ONE AGAINST *BACILLUS CEREUS*. THE COMPARISON WITH STREPTOMYCINE AND CEPHALEXINE

KOZETA VASO¹, JOZEFITA MARKU², AZIZ BEHRAMI³

¹Chemistry Department,

²Industrial Chemistry Department. Faculty of Natural Sciences, University of Tirana, Albania.

³Chemistry Department, University of Pristine (EULEX Kosovo)

e-mail: kozeta_v@yahoo.it; markujoz@yahoo.com; a.behrmi_chem@live.com;

Abstract

In present paper, we report the organic syntheses of two compounds from 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one 4a and 4b and describe the results of antibacterial activity of purified compounds. Benzopyranones of Amino-[4-[bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-6,8-bis-(4-hydroxy-phenylsulphamyl)-2-oxo-2H-chromen-3-yl]-acetic acid (4a) and 4-(4-Hydroxy-phenylamine)-3-[1-(phenylhydrazine)-ethyl]-2H-[1]-chromen-2-one (4b) have been synthesized and characterized using elemental analysis, IR spectra, ¹H-NMR spectra and melting point. The purified synthesized compounds (4a) and (4b) at concentrations 2mg/mL; 3mg/mL and 5mg/mL was subjected to test his antibacterial activity against the bacterial culture *Bacillus cereus*. The antibacterial activity of synthesized compounds is compared with antibacterial activity of the standard drugs; Cephalexine and Streptomycine at the same concentrations. Antibacterial activity of compounds was investigated applying the Kirby-Bayer method or disc method. The compounds show different bacteriostatic and bactericidal activity.

Keywords: Hydroxy-4-2H-[1]-benzopyran-2-on, benzopyranones, antibacterial activity, *Bacillus cereus*, streptomycine, cephalaxine, bactericide.

INTRODUCTION

2H-chromen-2-one derivatives which are known as Coumarine (benzo- α -pyrone) derivatives are a large group of heterocyclic with oxygen as heteroatom [1], [2], [3]. Coumarine and its derivatives have shown various biological activities [4], [5].

Their fame has come mainly from their antithrombotic, antiinflammatory, vasodilatory, and antiviral activities. Other several coumarin derivatives have antimicrobial properties [6], [7], [8].

Biological activity of coumarin derivatives is linked with their structure. The different substituent in the structure of benzo- α -pyrone or benzene of coumarine has different effect in biological activity [8].

But, it's very important to stress that a general correlation between the structure of coumarine derivatives and their microbiological activity it's not yet found, although many efforts made by different researches [9].

These wide ranges of biological properties have us stimulated to synthesize some new coumarine derivatives [10], [11]. Starting from 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one (**a**) some new 2H-chromen-2-one (Coumarine) derivatives **4a** and **4** are synthesized.

Efforts are made to find optimal method, optimal conditions of the organic synthesis and mechanisms of reactions and to investigate their antibacterial activity against bacterial culture *Bacillus cereus*. The antibacterial activity of synthesized compounds is compared with antibacterial activity of streptomycin and cephalexin as standard antibiotic.

MATERIAL AND METHODS

Experimental, Chemistry

Compounds Amino-[4-[bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-6,8-bis-(4-hydroxy-phenylsulphamil)-2-oxo-2H-chromen-3-yl]-acetic acid (**4a**) and 4-(4-Hydroxy-phenylamine)-3-[1-(phenylhydrazine)-ethyl]-2H-[1]-chromen-2-one (**4b**) are synthesized according to Scheme 1, 2 and Scheme 3, 4, 5. The identification of 2H-chromen-2-one derivatives (**4a** and **4b**) is made by using melting point, Infrared (IR) spectrum, ¹H-NMR spectrum and elemental analyze. Melting point was determined on an Electrothermal apparatus (Fisher Scientific 2555) in an open capillary tube and are uncorrected. Infrared (IR) spectra were recorded in cm⁻¹ for KBr pellets on a FT-IR Shimadzu 8400S Spectrophotometer with resolution 4cm⁻¹. ¹H-NMR spectra were recorded on a Bruker UNITY plus-500 "NMR 1" spectrometer using DMSO-d₆ as the solvent and TMS as the internal reference standard (σ=0,00 ppm). Chemical Shifts are expressed in δ ppm. Mass spectra were taken on a LKB 9000 mass spectrometer. Elemental analyze was performed on a Perkin – Elmer 240 BCHN analyzer. The purity of the compounds (synthesized) was routinely checked by TLC using Merck Kieselgel-60 (F-254) and benzene : toluene : glacial acetic acid (80 : 10 : 10) as mobile phase. The spots were exposed in iodine vapor for visualization.

The synthesis of compound **4a** constitutes of four-step reactions as follows:

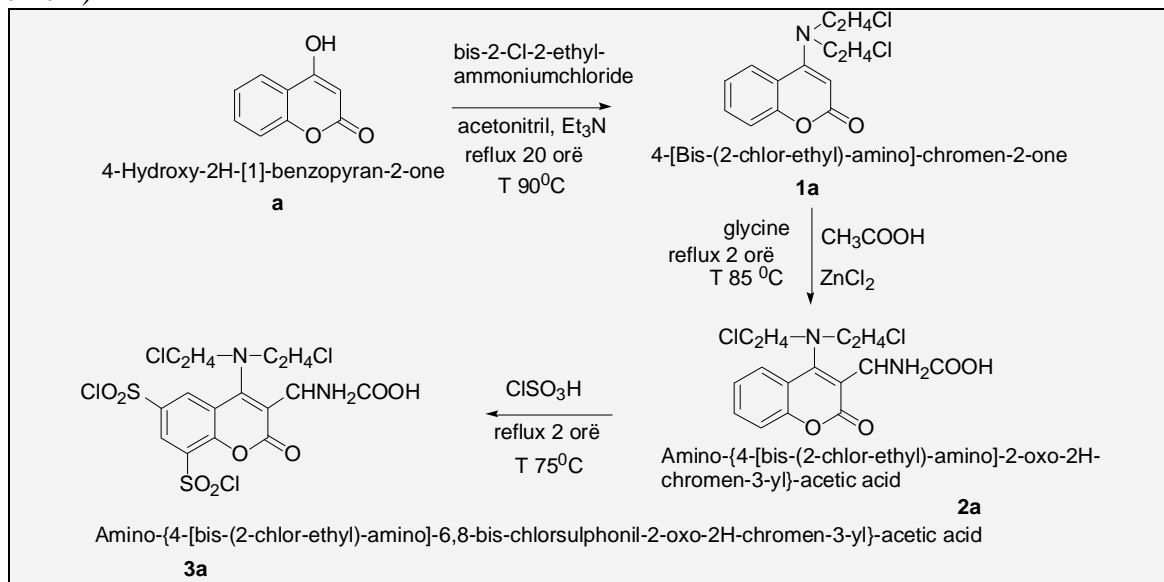
Synthesis of 4-[Bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-chromen-2-one (1a). For this synthesis 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one is used as substrate. In a 100ml flask 4g (20.2 mmol) of 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one (**a**) are dissolved with 40 mL acetonitrile, then in mixture are added 4g (28.5 mmol) bis-2-chlor-2-ethylammoniumchloride and 0.5 mL triethylamine as catalyser. The mixture was refluxed at 90°C for about 20 hours. The obtained yellow crystals are filtered and rinsed with 0.5 mL acetonitrile and are dried at room temperature. Recrystallization from absolute ethanol gave a yellow product of **1a** compound at 80% yield. (Scheme 1)

Synthesis of Amino-{4-[bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-2-oxo-2H-chromen-3-yl}-acetic acid (2a). In a 100ml flask 3.2g (14 mmol) of 4-[Bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-chromen-2-one are dissolved with 40 mL acetic acid, then in mixture are added 2g (26.3 mmol) glycine. The reaction is catalyzed with 0.3g ZnCl₂ and was refluxed for about 2 hours. The obtained yellow crystals are filtered and are dried at room temperature. Recrystallization from acetic acid gave a yellow product of **2a** compound at 70% yield. (Scheme 1)

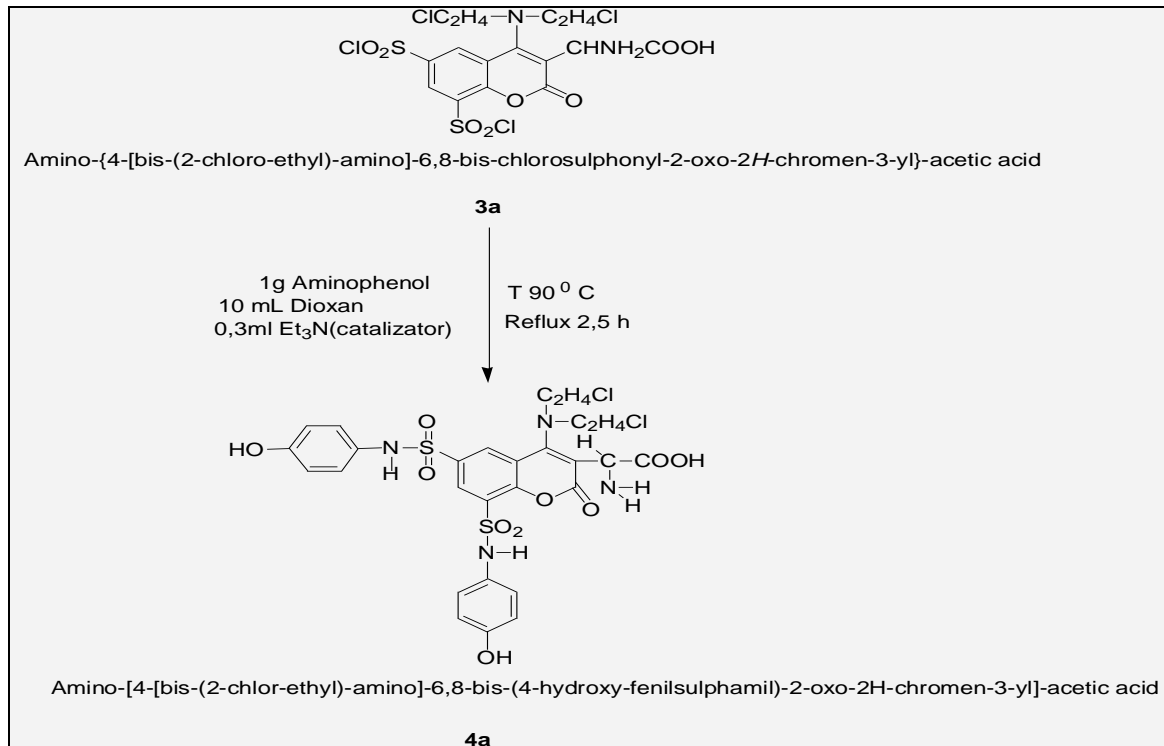
Synthesis of Amino-{4-[bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-6,8-bis-chlorosulphonyl-2-oxo-2H-chromen-3-yl}-acetic acid (3a). 2.2g (7.5 mmol) of Amino-{4-[bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-2-oxo-2H-chromen-3-yl}-acetic acid are sulphonated with 2 mL chlorosulphonic acid and under reflux for about 2 hours. The product is made up of red crystals which are filtered in vacuum and are dried at room temperature. Recrystallization gave product of **3a** compound at 65% yield. (Scheme 1)

Synthesis of Amino-[4-[bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-6,8-bis-(4-hydroxy-phenylsulphamil)-2-oxo-2H-chromen-3-yl]-acetic acid (4a). 1.5g of Amino-{4-[bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-6,8-bis-chlorosulphonyl-2-oxo-2H-chromen-3-yl}-acetic acid are dissolved in 10mL dioxan, then 1g

aminophenol is added into the mixture. The reaction is catalized with 0.3 mL triethylamine. The mixture was refluxed at 90°C for about 2.5 hours until the dark yellow crystals are obtained. The obtained yellow crystals are filtered in vacuum and rinsed with 0.5 mL dioxan. Recrystallization from ethanol gave a pale brown product of **4a** compound at 70% yield. Melting point 287°C. (Scheme 2)



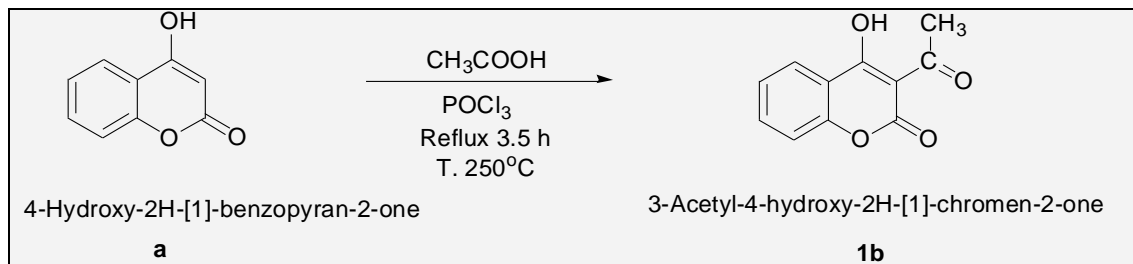
Scheme 1: Synthesis of 2H-chromen-2-one derivatives **1a**, **2a** and **3a**



Scheme 2: Synthesis of Amino-[4-[bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-6,8-bis-(4-hydroxy-phenylsulphamil) 2-oxo-2H-chromen-3-il]-acetic acid. (**4a**)

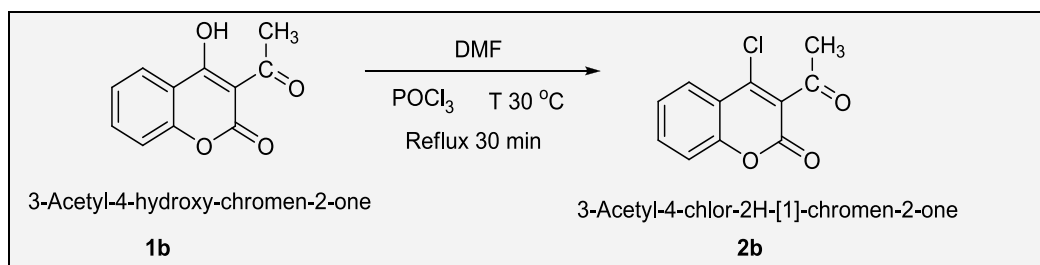
The synthesis of compound **4b** constitutes of four-step reactions as follows:

Synthesis of 3-Acetyl-4-hydroxy-2H-[1]-chromen-2-one (1b). In a 100mL flask were mixed 4g (25mmol) of 4-Hydroxy-2H-[1]-benzopyran-2-one (**a**) with 8mL (133.3mmol) acetic acid and 3mL POCl₃ as catalyzer. The mixture was refluxed at 250°C for about 3.5 hours in oil bath until a wine red crystalline precipitate was formed. The flask was placed in ice bath until the precipitate was formed. After the vacuum filtration the product was dried in air and was recrystallised from ethanol. Recrystallization from ethanol gave a white brown product of **1b** compound at 90% yield. Melting point 290°C. (Scheme 3)



Scheme 3: Synthesis of 3-Acetyl-4-hydroxy-2H-[1]-chromen-2-one (1b)

Synthesis of 3-Acetyl-4-chlor-2H-[1]-chromen-2-one (2b). In a 100 mL flask were mixed 2mL DMF with 4g POCl₃ in ice bath and magnetic stirrer. The mixture was refluxed for about 15 minutes in water bath. Then in the flask, the mixture of 2.5g 3-Acetyl-4-hydroxy-chromen-2-one (**1b**) with 10mL DMF was added. The mixture was refluxed at 30°C for about 30 minutes until the yellow precipitate was formed. The precipitate was rinsed with NaHCO₃ solution and water. After filtration the product was recrystallised from a mixture of benzene-hexan in the ratio of 1 to 1. Recrystallisation gave yellow crystals of **2b** compound at 80 % yield. Melting point 152°C. (Scheme 4)

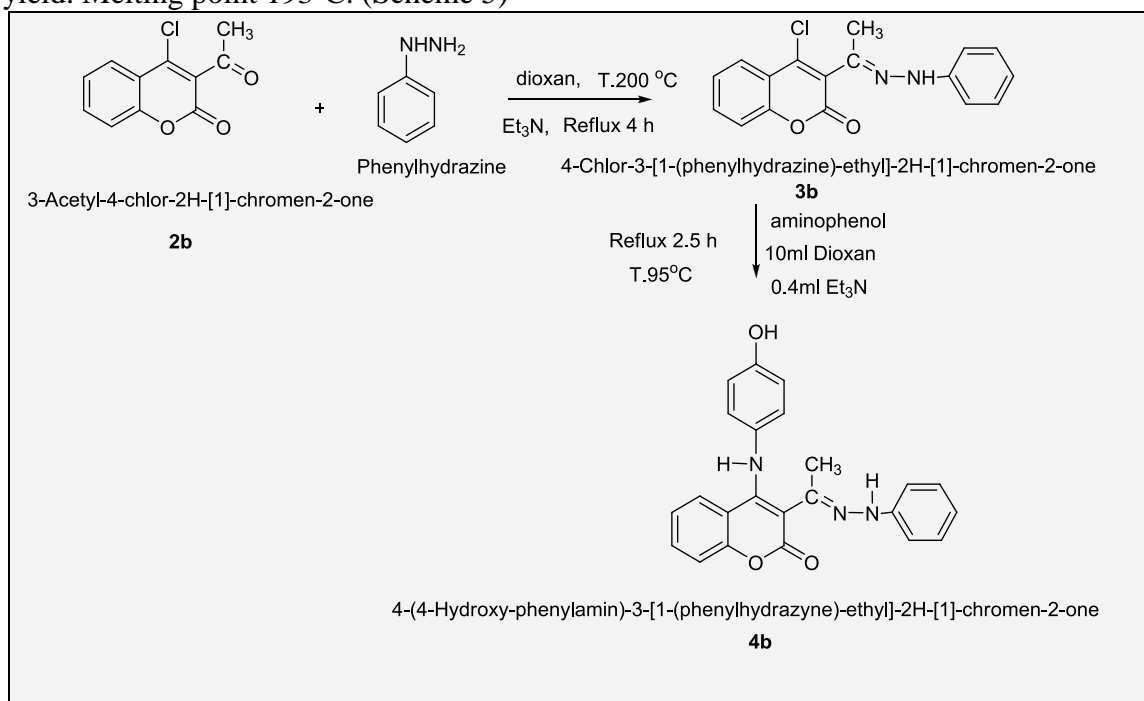


Scheme 4: Synthesis of 3-Acetyl-4-chlor-2H-[1]-chromen-2-one (2b)

Synthesis of 4-Chlor-3-[1-(phenylhydrazine)-ethyl]-2H-[1]-chromen-2-one (3b). In a 100mL flask were mixed 3g (13.5mmol) of 3-Acetyl-4-chlor-chromen-2-one (**2b**) with 2g (18.5mmol) phenylhydrazine, 10 mL dioxan and 0.4 mL Et₃N (triethylamine). The mixture was refluxed at 200°C for about 4 hours in oil bath. The flask was placed in ice bath until the yellow precipitate was formed. After the vacuum filtration the product was dried in air and was recrystallised from absolute ethanol. The recrystallization from absolute ethanol gave **3b** compound at 82% yield. (Scheme 5)

Synthesis of 4-(4-Hydroxy-phenylamine)-3-[1-(phenylhydrazine)-ethyl]-2H-[1]-chromen-2-one (4b). In a 100mL flask were mixed 2g (6.7mmol) of 4-Chlor-3-[1-(phenylhydrazine)-ethyl]-chromen-2-one (**3b**) with 10 mL dioxan, 1g (9.1mmol) aminophenol and 0.4 mL Et₃N

(triethylamine). The mixture was refluxed at 95°C for about 2.5 hours in water bath until a white yellow crystalline precipitate was formed. The flask was placed in rotavapor to evaporate the solvent. After the vacuum filtration the product was dried in air and was recrystallised from absolute ethanol. The recrystallization from absolute ethanol gave a white yellow product of **4b** compound at 70% yield. Melting point 193°C. (Scheme 5)



Scheme 5: Synthesis of 2H-[1]-chromen-2-one derivatives **3b** and **4b**

Antibacterial activity

The purified synthesized compounds **4a** and **4b** were screened to test in vitro their antibacterial activity against the bacterial cultures *Bacillus cereus*. Antibacterial activity of compounds were investigated applying the Kirby-Bayer [12] method or disc method (d=5.5mm, max. capacity 10mikrogram). The disc was wetted with N,N-DMF solutions of the synthesized compounds in concentrations 2mg/mL; 3mg/mL and 5mg/mL and then are placed in petridish(d=15cm). The bacterial culture *Bacillus cereus* was poured and spread in petridish in blood Agar. The discs were incubated at 35°C for 48 hours; the control was also maintained with DMF, Streptomycine and Cephalexine in similar manner.

RESULTS AND DICUSIONS

For these synthesis 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one (**a**) is used as substrate. 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one is more reactive than the 2-H-[1]-benzopyran-2-one. The electrophilic and nucleophilic substitution reactions succeed at his structure because the OH group at C4 helps in stabilization of the compound. The hydroxyl group exerts his activating influence through a strong resonance electron-donating effect.

The carbonyl group (α pironi) helps that the electrophilic substitution occurs often at C6 and C8. The high density of electrons at C3 for 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one and the 2-H-[1]-benzopyran-2-one derivatives helps that the electrophilic substitution reaction occurs at C3. The low

density of electrons at C4 for 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one helps that the nucleophilic substitution reaction occurs at the C4

By reacting equimolar amounts of 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one (**a**) and corresponding reagents according to scheme 1 and scheme 2 under reflux reaction conditions product (**4a**), is synthesized in 70% yield. The structure of Amino-[4-[bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-6,8-bis-(4-hydroxy-phenylsulphamil)-2-oxo-2H-chromen-3-yl]-acetic acid **4a** was determined from its IR, ¹H-NMR spectra, melting point and elemental analyze as follows:

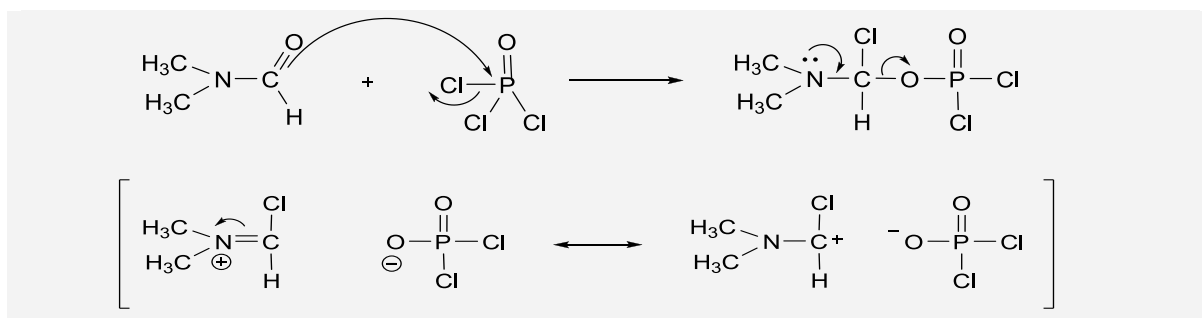
IR bands (KBr, cm⁻¹): 3500-2800(O-H, N-H and C-H aromatic and aliphatic); 1650 (C=O α piron and –COOH group); 1500-1450 (C=C); 615 (C-C aromatic and C-Cl).

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ ppm: 9.0 s (1H of -COOH); 6.86-6.04m (H aromatic), 5.0s (H,OH); 3.84d and s of (3H,CH₃OSO₂) and (HNH-aromatic); 3.72s (3H,CH₃O); 3.45-3.43d (2H,CH₂-NH) and (2H,CH₂Cl); 3.36s (H,CH₂-NH); 3.13-3.06s (2H,CH₂-SO₂); 2.51-2.49s (H,CH₂); 2.0s (H,CH₂-NH); 1.20-1.15t (3H, CH₃).

Table 1. Physical and analytical data of Amino-[4-[bis-(2-chlor-ethyl)-amino]-6,8-bis-(4-hydroxy-phenylsulphamil)-2-oxo-2H-chromen-3-il]-acetic acid. (**4a**)

Compound formula	Melting point	Elemental analyse	
		Experimental (Found)	Theoretic (Calcd)
C ₂₇ H ₂₆ N ₄ S ₂ O ₁₀ Cl ₂	287°C	44.59 % C	45% C
		6.50 % H	6 % H
		6.23 % N	6.9% N

By reacting equimolar amounts of 4-Hydroxy-2H-[1]-benzopyran-2-one (**a**) and corresponding reagents according to scheme 3, scheme 4 and scheme 5 under reflux reaction conditions, products 1b, 2b, 3b and 4b are synthesized. The reaction to prepare 2b compound was carried out using the Vilsmeier-Haack reagent derived from phosphorus oxychloride-dimethyl formamide [13]. The mechanisms of reaction goes according scheme 6.



Scheme 6: The mechanisms of Vilsmeier-Haack reaction

Finally 4b compound was synthesized in 70% yield. The structure of 4-(4-Hydroxy-phenylamine)-3-[1-(phenylhydrazine)-ethyl]-2H-[1]-chromen-2-one (**4b**) was determined from its IR, ¹H-NMR spectra, melting point and elemental analyze as follows:

IR bands (KBr, cm^{-1}): 3150-2900(N-H vibration, C-H aromatic, C-H aliphatic), 3450 (OH-vibration), 1700 (C=O, α -pironi), 1600 (C=N vibration), 1550-1400 (C=C aromatic vibration), 700 (C-C aromatic).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ ppm: 7.71-6.96 m (H- hydrazid and H- aromatic), 3.31 s (H, C-OH), 2.56 d (H, NH), 1.1 weak signal of (H, CH_3).

Table 2. Physical and analytical data of 4-(4-Hydroxy-phenylamine)-3-[1-(phenylhydrazine)-ethyl]-2H-[1]-chromen-2-one (4b)

Compound formula	Melting point	Elemental analyse	
		Experimental (Found)	Theoretic (Calcd)
$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$	193°C	70.11 %C 4.09% H 9.82% N (O calcd with difference)	70.68% C 4.03% H 10.09% N 12.46% O

Antibacterial activity

The purified synthesized compounds **4a** and **4b** were screened for their antibacterial activity against Gram positive bacteria i.e. *Bacillus cereus* using Kirby-Bayer method or disc method (d=5.5mm, max. capacity 10mikrogram). The diameters of the inhibition zones of the bacterial growth for compounds 4a, 4b, DMF, Streptomycine and Cephalexine were measured in mm. The results of antimicrobial activity of the synthesized compounds and standard drugs are summarized in table 3, 4 and figure 1, 2, 3, 4.

Table 3: The diameters of the inhibition zones (mm) in different concentrations of compound **4a** for *Bacillus cereus* and the comparison with Streptomycine and Cephalexine

	Concentration and the inhibition zones mm		
	2mg/ml	3mg/ml	5mg/ml
4a	5mm	13mm	20mm
Streptomycine	23mm	23mm	23mm (10 μg)
Cephalexine	9mm	9mm	9mm (30 μg)

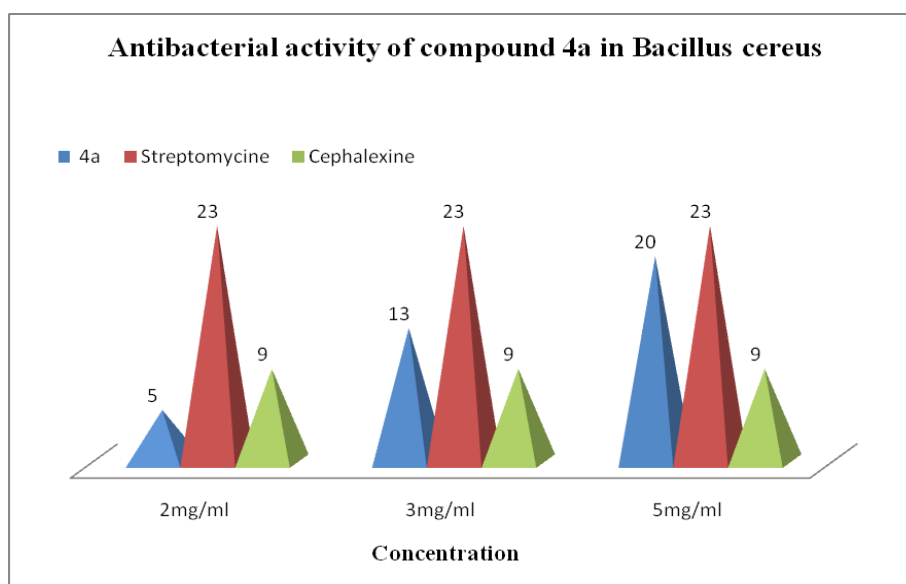


Figure 1: The diameters of the inhibition zones (mm) in different concentrations of compound **4a** in *Bacillus cereus* and the comparison with Streptomycine and Cephalexine



Figure 2: The diameters of the inhibition zones (mm) in different concentrations of compound **4a** for *Bacillus cereus* and the comparison with antibacterial activity of Streptomycine and Cephalaxine (in petridish)

From table 1 and figure 1 and 2 it can be concluded that in *Bacillus cereus* antibacterial activity of **4a** compound is almost the same as Streptomycine in concentration 5mg/mL and antibacterial activity of **4a** compound is stronger than of Cephalaxine. In *Bacillus cereus* **4a** compound compared with the antibacterial activity of Cephalaxine is bactericid.

Table 4: The diameters of the inhibition zones (mm) in different concentrations of compound **4b** for *Bacillus cereus* and the comparison with Streptomycine and Cephalaxine

	Concentration and the inhibition zones mm		
	2mg/ml	3mg/ml	5mg/ml
4b	8 mm	16 mm	19 mm
Streptomycine	23 mm	23 mm	23 mm (10 µg)
Cephalexine	9 mm	9 mm	9 mm (30 µg)

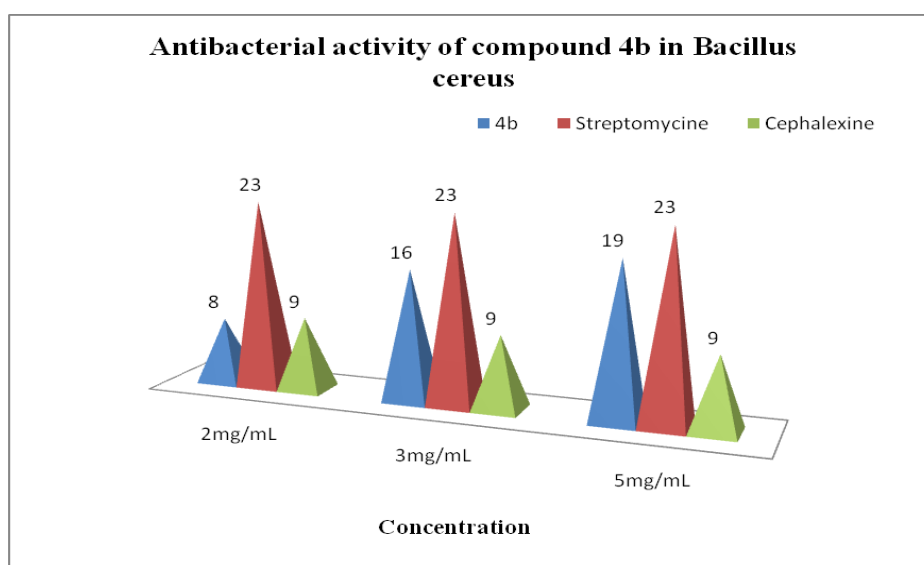


Figure 3: The diameters of the inhibition zones (mm) in different concentrations of compound **4b** in *Bacillus cereus* and the comparison with Streptomycine and Cephalaxine



Figure 4: The diameters of the inhibition zones (mm) in different concentrations of compound **4b** for *Bacillus cereus* and the comparison with antibacterial activity of Streptomycin and Cephalaxine (in petridish)

From table 2 and figure 3 and 4 it can be concluded that in *Bacillus cereus* antibacterial activity of **4b** compound is weaker than of Streptomycin and antibacterial activity of **4b** compound is stronger than of Cephalaxine. In *Bacillus cereus* **4b** compound compared with the antibacterial activity of cephalaxine is bactericid.

CONCLUSIONS

From the results we may draw the following conclusions:

1. 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one used as substrate is more reactive than the 2-H-[1]-benzopyran-2-one. The electrophilic and nucleophilic substitution reactions succeed at his structure because the OH group at C4 helps in stabilization of the compound. The hydroxyl group exerts his activating influence through a strong resonance electron-donating effect.
2. This study provides the first evidence that compounds **4a** and **4b** are synthesized successfully from 4-Hydroxy-2-H-[1]-benzopyran-2-one.
3. This study provides also the first evidence that compounds **4a** and **4b** obviously inhibit the growth of *Bacillus cereus*.
4. According to extensive NMR experiments and published data, the chemical structures of synthesized compounds were determined.
5. Comparing the inhibition zones of the compounds **4a** and **4b** it is observed a significant antibacterial activity against Gram positive bacteria i.e. *Bacillus cereus*.
6. Comparing the inhibition zones of the compounds **4a** and **4b** it is also observed that the increasing of concentration causes high antibacterial activity against this microorganism.
7. Antibacterial activity of **4a** and **4b** compounds is stronger than of Cephalaxine in *Bacillus cereus*. **4a** and **4b** compounds compared with the antibacterial activity of cephalaxine in Gram positive bacteria (*Bacillus cereus*) are bactericide.
8. **4a** and **4b** compounds exhibit a good antibacterial activity with respect to standard drugs.

Recomandation:

A study must be performed about the harmful effects of the 4a and 4b synthesized 2H-[1]-chromen-2-one derivatives in the human body. This study must be performed in collaboration with the medical science.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Prof. Branko Stanovnik at the University of Ljubljana and its laboratory staff for their help in realizing the ¹H-NMR spectrum and elemental analyses.

REFERENCES

1. Stanovnik B., Susachitzky H., Scriven E. F. Progress in Heterocyclic Chemistry, 1993, Vol.5, Pergamon Press, Oxford, 75-146.
2. Govori S., Rapic V., Leci O., Cacic M and Tabakovic I. *J.Heterocyclic Chem.*, 1996, 33, 351-354.
3. Hoti R., Leci O., Kalaj V., Bicaj M., Govori S., Kolshi V. *Acta Chimica Kosovica* 2003, 12(1), 91-98.
4. Nofal. Z.M., M.El-Zahar, S.Abd El-Karim, (2000): Novel coumarin derivates with expected biological activity, *Molecules*. 5: 99-113.
5. Aбышев, A.Z., Gindin, V.A., Semenov, E.V., Agaev, E.M., Abdulla-Zade, A.A. & Guseinov, A.B. Structure and biological properties of 2H-[1]-Benzopyran-2-one (Coumarin) derivatives. - *Pharmaceutical Chemistry Journal* 2006, 40(11), 607-610.
6. Vyas, K.B; Nimavat, K.S; Jani, G.R; Hathi, M.V. Synthesis and antimicrobial activity of coumarin derivatives metal complexes: An in vitro evaluation. *Orbital*, 2009, 1, 183-192.
7. Aytemir, M.D., Erol, D.D., Hider, R.C., & Ozalp, M. Synthesis and evaluation of antimicrobial activity of new 3-Hydroxy-6-methyl-4-oxo-4H-pyran-2- carboxamide Derivatives. -*Turkish Journal of Chemistry*, 2003, 27, 757-764.
8. Aytemir, M. D., Hider, R. C., Erol, D. D., Ozalp, M. & Ekizoglu, M. Synthesis of new antimicrobial agents; amide derivatives of pyranones and pyridinones. -*Turkish Journal of Chemistry*, 2003, 27, (4), 445-452.
9. Saghier M. M. E.I, Naili M. B., Rammash B. Kh., Saleh N. A., Kredan K. M., Synthesis and antibacterial activity of some new fused chromenes. *Arkivoc*. 2007, (xvi), pp.83-91.
10. Behrami A., Vaso K. & Krasniqi I. Antibacterial Activity of Coumarin Derivatives Synthesized from Hydroxy-4-2H-[1]-Benzopyran-2-one. The Comparison with Standard Drug. *Journal of International Environmental Application & Science*, 2010, 5 (2), 247-252.
11. Vaso, K., Behrami, A. & Krasniqi, I. Antibacterial activity of compounds synthesized from 4-Chloro-3-Nitro-2H-[1]-Benzopyran-2-one. -*Asian Journal of Chemistry*, 2010, 22(9), 7313-7317.
12. Barry, A.L. 1991: Procedure and theoretical consideration for testing anti microbial agents in Agar media, 5th edition William Wilkins Baltimore.
13. Al, M. M., Taseneem, Taseneem., Rajanna, K. C., & Saj Prakash, P. K. An efficient and facile synthesis of 2-Chloro-3-formyl-quinolines from acetanilides in micellar media by Vilsmeier—Haack Cyclization. -*ChemInform*, 2001, 2: 251-253.



FORMATION OF COBALT(II) CHLORIDE COMPLEXES IN THE SYSTEM AMMONIUM NITRATE – DIMETHYLSULFOXIDE

GRAĐENJE HLORO KOMPLEKSA KOBALTA(II) U SISTEMU AMONIJUM-NITRAT–DIMETILSULFOKSID

Borko M. Matijević i István J. Zsigrai

Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Trg
Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Srbija
borko.matijevic@dh.uns.ac.rs

Abstract

Cobalt(II) chloride complex formation in the melt of $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ (DMSO = dimethylsulfoxide) has been investigated at temperatures 35, 45, 55 and 65 °C by spectrophotometric method. The initial cobalt(II) solution without added chloride show typical absorption spectra for octahedral co-ordination of cobalt(II). Addition of chloride caused a shift of the absorption maximum toward lower energies and an increase of the molar absorption coefficient with the increasing chloride concentration. The position of the absorption maximum and the intensity of absorption indicate tetrahedral or severely distorted octahedral co-ordination. One maximum and two shoulders that appear in the absorption spectra for solutions containing chloride are typical for tetrahedral coordination of cobalt(II). By an analyse of the spectra, we concluded that three kind of complexes are formed: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ and $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. For all these complexes stability constants, resolved species spectra and thermodynamic parameters (standard enthalpy and standard entropy) were calculated.

Key words: ammonium nitrate, dimethyl sulfoxide, cobalt(II) complexes, stability constants

Izvod

Poručavano je građenje hloridnih kompleksa kobalta(II) u rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ (DMSO = dimetilsulfoksid) koji je sadržavao različitu koncentraciju hlorida na temperaturama 35, 45, 55 i 65 °C. U rastvoru kobalt(II)-hlorida u sistemu bez dodatih hloridnih jona dobijeni su apsorpcioni spektri tipični za oktaedarsku koordinaciju kobalta(II). Dodatak hlorida uzrokuje pomeranje apsorpcionih maksimuma ka nižim energijama i povećanje intenziteta apsorpcije. Položaj apsorpcionih maksimuma i intenzitet apsorpcije ukazuje na tetraedarsku ili deformisanu oktaedarsku koordinaciju kobalta(II). Jedan maksimum i dva ramena koji se pojavljuju u apsorpcionim spektrima u sistemima koji sadrže hlorid karakteristični su za tetraedarsku koordinaciju kobalta(II). Analizom spektara zaključili smo da se formiraju tri kompleksne čestice: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Izračunate su konstante stabilnosti ovih kompleksnih čestica, spektri za svaki kompleks i termodinamički parametri njihovog nastajanja (standardna entalpija i standardna entropija).

Ključne riječi: amonijum-nitrat, dimetil-sulfoksid, kobalt(II) kompleksi, konstante stabilnosti

UVOD

Formiranje kompleksa u visoko koncentrovanim rastvorima elektrolita uglavnom je proučavano u tzv. vodenim rastopima, odnosno koncentrovanim vodenim rastvorima u kojima je sadržaj vode nedovoljan da hidratiše sve jone u sistemu. U novije vreme se češće proučavaju rastopi organskih supstanci, npr. rastop acetamida [1, 2], i koncentrovani rastvori elektrolita u kojima je voda zamenjena nekim organskim rastvaračem, kao što je smeša amonijum-nitrat – dimetilsulfoksid [3, 4].

U ovom radu smo izložili rezultate spektrofotometrijskog proučavanja građenja kompleksa kobalta(II) koji nastaju u sistemu amonijum-nitrat – dimetilsulfoksid (DMSO) – kobalt(II) – hlorid, u kojem je molski odnos amonijum-nitrata i DMSO bio $R_{\text{DMSO}} = n_{\text{DMSO}}/n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 6$.

EKSPERIMENTALNI DEO

Apsorpcione spektre serije rastvora snimali smo u intervalu talasnih dužina od 400-800 nm pomoću spektrofotometra Secomam Anthelie Advanced 2 koji je snabdeven uređajem za termostatisiranje kiveta. Snimljena je serija spektara 25 rastvora sa različitim odnosom koncentracije kobalta(II) i amonijum-hlorida na temperaturama 35, 45, 55 i 65 °C. Apsorpcioni spektri su snimani u odnosu na referentni rastvor koji je bio čist rastvarač $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$. Iz praktičnih razloga smo tokom pripremanja rastvora, koncentracije pojedinih komponenata izražavali u tzv. „molonitetu” = količina rastvorene supstance (mol) u 1 kg rastvora [mol kg^{-1}] [5]. Molarne koncentracije potrebne za izračunavanje prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata dobijene su množenjem moloniteta sa gustinom rastvora, $c(\text{B}) = m_s(\text{Cl}) \cdot d$. Gustine sistema na različitim temperaturama odredili smo piknometrijski. Zavisnost gustine od temperature i moloniteta amonijum-hlorida data je jednačinom (1):

$$d / \text{gcm}^{-3} = 1,217 - 1,460 \cdot 10^{-3} \cdot t + (0,0211 - 8,649 \cdot 10^{-5} t) \cdot m_s(\text{Cl}) \quad (1)$$

gde je t temperatura u °C, a $m_s(\text{Cl})$ molonitet amonijum-hlorida u sistemu.

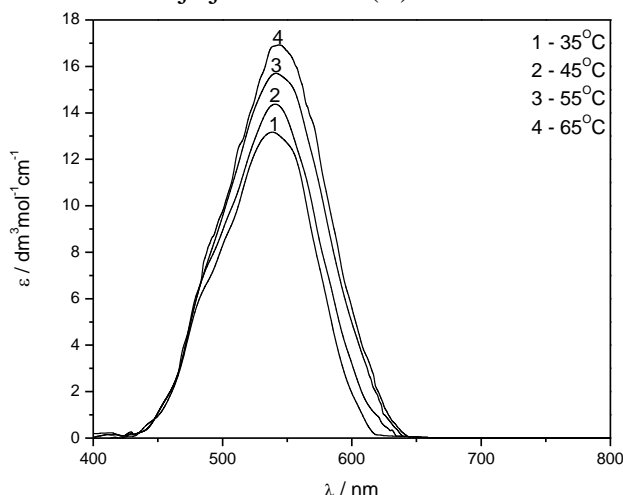
Amonijum-nitrat (Merck) je pre upotrebe sušen na temperaturi od 80 °C oko 6 časova, kobalt(II)-hlorid (Merck) 2 sata na 105 °C, a DMSO (Merck), kvaliteta za sintezu, je prečišćen destilacijom i čuvan iznad molekulskog sita 4A.

REZULTATI I DISKUSIJA

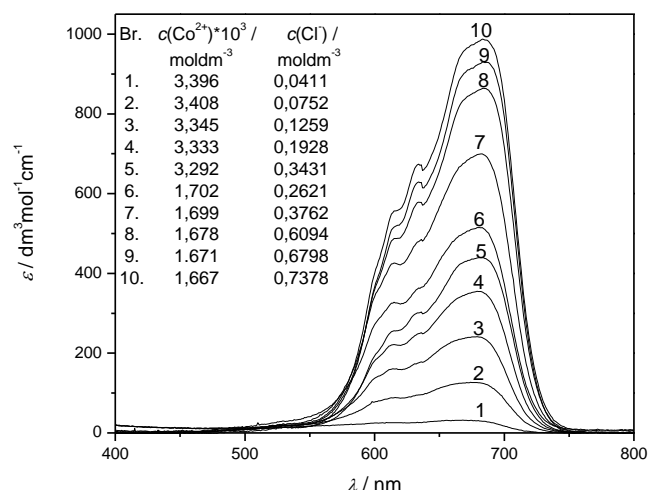
Spektri na Slici 1. predstavljaju spektre inicijalnog rastvora kobalt(II)-hlorida, bez prisustva hlorida u višku. Na slici je predstavljena promena prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta ε definisanog kao

$$\varepsilon = A \cdot l^{-1} \cdot c_m \quad (2)$$

u funkciji talasne dužine. U jednačini (2) je A – apsorbanacija, l – dužina optičkog puta, a c_m koncentracija jona kobalta(II).



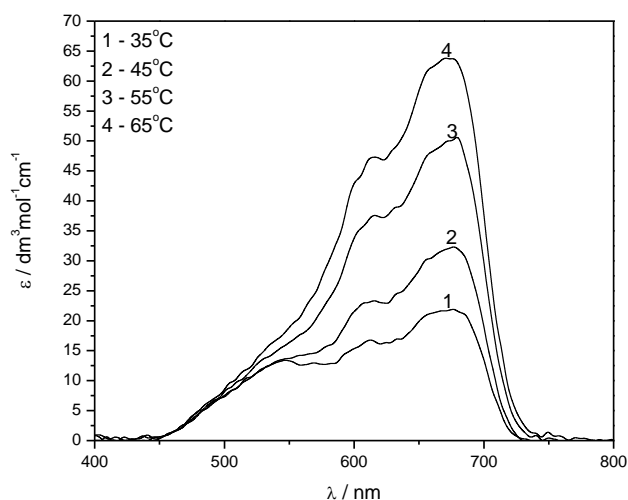
Slika 1. Spektar kobalt(II)-hlorida u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ $m_s(\text{ClCl}_2) = 3,048 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$



Slika 2. Promena apsorpcionih spektara kobalta(II) sa promenom koncentracije hlorida u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ na 65°C

Spektri imaju maksimum na $\lambda_{\text{max}} = 539\text{-}543 \text{ nm}$, što je blizu vrednosti apsorpcionog maksimuma od 550 nm koja je karakteristična za oktaedarski kompleks kobalt(II)-nitrata u anhidrovanom rastopu $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$ [6, 7]. Prosečni molarni apsorpcioni koeficijent pokazuje mali porast sa promenom temperature, što je i očekivano kod oktaedarskih kompleksa kobalta(II).

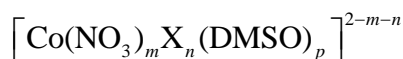
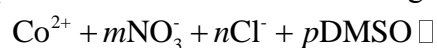
Dodatak amonijum-hlorida dovodi do pojave jednog novog maksimuma na 681 nm i dva „ramena“ na 614 i 634 nm , uz veliko povećanje prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa povećanjem koncentracije hlorida. Pomeranje apsorpcionog maksimuma ukazuje na promenu koordinacije kobalta(II) iz oktaedarske u tetraedarsku. Odabrani spektri pri različitim koncentracijama hlorida na temperaturama 65°C prikazani su na Slici 2. Povećanje prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta tetraedarskog maksimuma sa povećanjem temperature (Slika 3.) je suprotno od očekivanog ponašanja tetraedarskog kompleksa.



Slika 12. Promena spektra sa temperaturom u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ pri molalitetima $m_s(\text{Co}^{2+}) = 2.9922 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, $m_s(\text{Cl}^-) = 0.05179 \text{ mol kg}^{-1}$

Razlog povećanja prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta može biti prisustvo nižih oktaedarskih ili deformisanih oktaedarskih mešanih kompleksa sa hloridnim i nitratnim jonima ili jonima (molekulima) rastvarača, čija struktura u velikoj meri zavisi od temperature [8].

Ravnoteža formiranja monocentričnih kompleksa u sistemu sa mešovitim ligandima



može se okarakterisati nizom konsatnti stabilnosti:

$$\beta_{mnp} = \frac{[\text{Co}(\text{NO}_3)_m \text{X}_n (\text{DMSO})_p]^{2-m-n}}{[\text{Co}]^{2+} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n [\text{DMSO}]^p}$$

Prvi korak u izračunavanju konstanti stabilnosti kompleksa je određivanje broja i vrste apsorbujućih čestica. Koristeći program nelinearne regresije STAR [9], čiji je deo STAR/FA zaključeno je da nastaju sledeći kompleksi: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

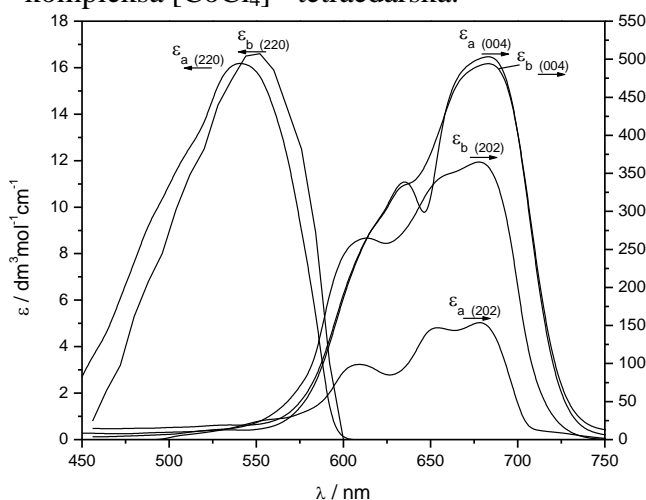
U Tabeli 1. date su vrednosti konstanti stabilnosti za ove komplekse u sistemu na različitim temperaturama. Kao što se iz Tabele 1. vidi, sve konstante rastu sa porastom temperature, što može da bude jedno od objašnjenja porasta prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata sa temperaturom (Slika 3.).

Tabela 1. $\log(\beta_{m,n,p} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3)^4$ za $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{Cl})_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-p}$ u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$

t / °C	$\log(\beta_{mnp} / (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3)^4)$		
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
35	$4,56 \pm 0,06$	$8,61 \pm 0,07$	$10,48 \pm 0,05$
45	$5,00 \pm 0,08$	$9,00 \pm 0,08$	$10,96 \pm 0,06$
55	$5,44 \pm 0,06$	$9,46 \pm 0,05$	$11,42 \pm 0,07$
65	$5,82 \pm 0,04$	$9,95 \pm 0,05$	$11,89 \pm 0,05$

Pomoću poznatih vrednosti konstanti stabilnosti izračunati su i molarni apsorpcioni koeficijenti ϵ_{mnp} na različitim talasnim dužinama, odnosno spektri za svaki kompleks. Izračunati spektri na 35 i 65 °C prikazani su na Slici 4.

Spektri za kompleks $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ (ϵ_{220}) veoma su slični spektrima na Slici 1., što znači da u rastvoru CoCl_2 bez dodatog hlorida nastaje samo ovaj kompleks. Molarni apsorpcioni koeficijenti za ovaj kompleks rastu sa temperaturom, što se i očekuje za oktaedarsku koordinaciju kobalta(II). Spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ pokazuju značajan porast molarnih apsorpcionih koeficijenata (ϵ_{202}) sa temperaturom, pa se može zaključiti da je porast intenziteta apsorpcije na Slici 2. posledica prisustva ovog kompleksa. Pretpostavlja se da kompleks ima veoma deformisanu oktaedarsku strukturu, koja jako zavisi od temperature [8]. Spektri ϵ_{004} za kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ su slični spektrima koji se dobijaju pri većoj koncentraciji hlorida, Slika 2. To znači da u prisustvu velikog viška hlorida nastaje uglavnom kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Molarni apsorpcioni koeficijent se malo menja sa povećanjem temperature, a položaji apsorpcionih maksimuma i visoka vrednosti molarnog apsorpcionog koeficijenta ukazuju na to da je struktura kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ tetraedarska.



Slika 4. Izvedeni spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{Cl})_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}$ u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ na 35 °C (ϵ_a) i 65 °C (ϵ_b)

Tabela 2. Standardni termodinamički parametri nastajanja kompleksa

Kompleks	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$84,2 \pm 0,9$	$360,5 \pm 2,9$
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$89,6 \pm 4,9$	$454,8 \pm 15,0$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$93,6 \pm 1,6$	$504,4 \pm 4,9$

Pomoću poznatih vrednosti β_{mnp} na različitim temperaturama, izračunati su termodinamički parametri reakcija građenja kompleksa (Tabela 2.). Na osnovu prikazanih rezultata se može zaključiti da je nastajanja svih kompleksa endoterman proces.

ZAKLJUČAK

U sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO} - \text{Co}^{2+} - \text{Cl}^-$, kobalt(II) gradi komplekse $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ oktaedarske strukture, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ deformisane oktaedarske i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ tetraedarske strukture, što je zaključeno na osnovu apsorpcionih spektara i njihovom analizom. Izračunate konstante stabilnosti ovih kompleksa pokazuju porast sa povećanjem temperature. Povećanje intenziteta apsorpcije rastvora koji sadrže hlorid u višku sa porastom temperature može se objasniti nastajanjem mešanog kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$, čiji molarni apsorpcioni koeficijent znatno raste sa temperaturom i, u manjoj meri, porastom konstanti stabilnosti sa porastom temperature. Standardni priraštaji entalpije i entropije kompleksiranja imaju pozitivne vrednosti, a nastajanje kompleksa je uslovljeno porastom entropije.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta broj 172013 „Proučavanje sinteze, strukture i aktivnosti organskih jedinjenja prirodnog i sintetskog porekla” i Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj APV.

LITERATURA

- [1]. Savović J., Nikolić R. and Veselinović D., J. Sol. Chem. 2004, 33, 287-300
- [2]. Zsigrai I.J., Gadžurić S.B., and Matijević B., Z. Naturforsch. 2004, 60a, 201-206.
- [3]. Bombi G. G., Sacchetto G. A. and Macca C., J. Electroanal. Chem. 1987, 225, 111-124.
- [4]. Matijević B. M., Zsigrai I. J., Vraneš M. B., Gadžurić S. B., J. Mol. Liq. 2010, 154, 82-87.
- [5]. Warmińska D., Krakowiak J., Grzybowski W., J. Mol. Liq. 2005, 116, 61-65
- [6]. Tananaev I. V. and Dzhurinskii B. F., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1960, 134, 1374-1377.
- [7]. Hemmingsson S. and Holmberg B., Inorg. Chem. 1980, 19, 2242-2247.
- [8]. Savović J., Nikolić R., Veselinović D., "Physical Chemistry 98", 4th Int. Conf. On Fundamental and Applied aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Yugoslavia, 1998, 635.
- [9]. Beltrán J. L., Codony R. and M. D. Part, Anal. Chim. Acta 1993, 276, 441.



CONTENT OF GENETICALLY MODIFIED ORGANISMS (GMO) IN FOOD AND FEED CONTAINING CORN AND SOY

PRISUSTVO GENETSKI MODIFIKOVANIH ORGANIZAMA (GMO) U PREHRAMBENIM PROIZVODIMA, NA BAZI SOJE I KUKURUZA, ZA ISHRANU LJUDI I ISHRANU ŽIVOTINJA

Gordana Zdjelar¹, Ivana Vasiljević¹, Biljana Bajić¹, Vesela Radović²

¹A BIO TECH LAB L.T.D., Sremska Kamenica, ²Faculty for Environmental Protection, Educons University, Sremska Kamenica

¹A BIO TECH LAB D.O.O., Sremska Kamenica, ²Fakultet zaštite životne sredine, Univerzitet Educons, Sremska Kamenica

Abstract

The content of genetic modifications (GM) determined in 50 samples of food and 40 samples of feed. All of the tested samples contained soy and/or corn. Screening and quantitative analysis of GM soy and corn, using 7500 Real Time PCR System, Applied Biosystems, showed that only one food sample (2.0%) contained GM soy. Its content was below the proposed limit of 0.9%, and therefore labeling was not required. None of the food samples contained GM corn. Among the 40 analyzed samples of feed, GM soy and GM corn were found in 18 (45.0%) and 14 (35.0%) samples, respectively. Content of the GMOs in 15 samples of feed were higher than 0.9%, what implies that the labeling was required. To determine the type of genetic modification GM positive samples were tested using event specific primers.

Key words: GMO, soy, corn, feed, food

Izvod

Prisustvo genetskih modifikacija (GM) ispitano je u 50 uzoraka prehrambenih proizvoda i 40 uzoraka hrane za životinje. Osnovna sirovina u svim uzorcima bili su kukuruz i/ili soja. Skrining i kvantitativna analiza genetske modifikovanosti u uzorcima izvedena je na 7500 Real Time PCR aparatu, Applied Biosystems. GM soja je pronađena u samo jednom uzorku (2,0%) prehrambenih proizvoda, ali je njen sadržaj bio ispod granice od 0,9%, tako da nije bilo potrebno obeležavanje proizvoda. Ni jedan od analiziranih uzoraka prehrambenih proizvoda nije sadržavao GM kukuruz. Od 40 analiziranih uzoraka hrane za životinje, GM soja je pronađena u 18 (45,0%), a GM kukuruz u 14 uzoraka (35,0%). U 15 uzoraka hrane za životinje sadržaj GMO je bio iznad granice od 0,9% i te proizvode je bilo potrebno posebno obeležiti. Nakon skrininga, u uzorcima koji su pokazali prisustvo GMO, identifikacija tipa genetske modifikacije izvršena je primenom specifičnih prajmera.

Ključne riječi: GMO, soja, kukuruz, hrana za životinje, prehrambeni proizvodi

Uvod

Genetski modificirane (GM) biljke su prisutne na poljima i na tržištu od 1994. godine [1, 2] i za kratko vreme su se masovno proširile u komercijalnoj proizvodnji [3]. Uporedo sa stvaranjem i registrovanjem novih genetskih modifikacija biljnih vrsta, raste i broj zemalja u svetu u kojima se one gaje. U 2007. godini, u 23 zemlje u svetu su gajeni genetski modificirani usevi, od čega u Evropskoj Uniji u sedam zemalja [4]. U 2009. godini GM usevi su gajeni u 25 zemalja, od čega u Evropskoj Uniji u 6 zemalja [5]. U periodu od 1996. do 2008. godine ukupna površina zasejana GM biljkama u svetu porasla je sa 1,7 na 166 miliona hektara [6]. U mnogim zemljama je dozvoljeno prisustvo GMO u hrani, ali nije dozvoljeno njihovo gajenje, dok je u drugim obavezno obeležavanje hrane koja sadrži više od 0,9% GMO. Obeležavanje je obavezno u Evropskoj uniji, Australiji, Novom Zelandu, Japanu, Norveškoj, Švajcarskoj, dok u SAD, kao najvećem proizvođaču GM biljaka, proizvodi koji sadrže GMO ne podležu obavezi obeležavanja. U našoj zemlji u maju 2009. godine je usvojen novi Zakon o genetički modificiranim organizmima (Sl. Glasnik RS. br. 41/2009), prema kome je strogo zabranjen uvoz GM semena i gajenje GM biljaka, ali dozvoljava kontaminaciju od 0,9% bez ikakvih definisanih uslova [7]. U periodu istraživanja koje je prikazano u radu, na snazi je bio predhodno važeći zakon o GMO i podzakonska akta koja su bila koncipirana prema zakonskoj regulativi važećoj u Evropskoj uniji.

Četiri najčešće GM kulture su: soja (60%), kukuruz (24%), pamuk (11%) i uljana repica (5%). GM biljke, koje su imaju široku primenu, su najčešće modifikacije kukuruza u koje je ugrađen Bt gen iz bakterije *Bacillus thuringiensis* odgovoran za sintezu Bt toksina efikasnog protiv štetnih insekata [8], genetički modificirana soja i kukuruz otporni prema raznim herbicidima [9], itd. Prema Zakonu o GMO, važećem do maja 2009. godine, u Srbiji i Crnoj Gori nije bilo dozvoljeno prisustvo GM u semenima. Dozvoljeno je bilo samo gajenje RoundupReady kukuruza (NK603), ali uz ograničenu upotrebu [10]. Upotreba RoundupReady (GTS 40-3-2) soje je bila dozvoljena samo za ishranu domaćih životinja, i to bez obaveze obeležavanja. Obaveza obeležavanja je postojala samo za namirnice za ljudsku ishranu [11, 12].

Cilj ovog rada je bilo utvrđivanje prisustva, određivanje procenta i identifikacija modifikacije GM soje i kukuruza u proizvodima iz kategorije "zdrave hrane" prisutnih u supermarkatima i prodavnicama "zdrave hrane", odnosno proizvoda iz kategorije hrane za životinje u prodavnicama i fabrikama stočne hrane na teritoriji Vojvodine, primenom Real Time PCR i kvalitativne PCR metode.

Materijal i metode

Ispitivanja su izvedena na ukupno 90 uzoraka prehrambenih proizvoda i hrane za životinje, koji su sakupljeni na teritoriji Vojvodine. Svi ispitani uzorci kao osnovnu sirovinu sadržali su soju i/ili kukuruz. Analizirano je ukupno 50 uzoraka prehrambenih proizvoda. Ukupno je bilo 15 uzoraka soje i proizvoda od soje (mleko, tofu, patè, sojine pahuljice), a kukuruza i proizvoda od kukuruza (brašno, kokice, kukuruzne pahuljice, griz) bilo je 35 uzoraka. Od 40 reprezentativnih uzoraka (1-2kg po uzorku) hrane za životinje, bilo je 25 uzoraka hraniva (soja, kukuruz, sojina sačma, sojina pogača) i 15 uzoraka kompletnih kmnih smeša na bazi soje i kukuruza.

Za izolaciju DNK iz uzoraka i referentnih materijala su korišćeni kitovi za izolaciju DNK iz biljnog materijala DNeasy Mini Plant Kit (Qiagen). Izolacija je vršena iz 100mg biljnog materijala u dva ponavljanja prema uputstvu proizvođača.

Kvalitet i kvantitet izolovane DNK je ispitivan pomoću UV/VIS spektrofotometra (Evolution 100, Thermo). Analizirani su uzorci DNK kod kojih se odnos A_{260}/A_{280} kretao između 1,7 i 2,0.

Kvantitativno ispitivanje genetske modifikovanosti vršeno je na 7500 Real Time PCR sistemu (Applied Biosystems). Korišćeni su standardni referentni materijali (CRM) od 0%, 0,1%, 0,5%, 1%, 2% i 5% za RoundupReady (GTS 40-3-2) soju i od 0%, 0,1%, 0,5%, 1%, 2% i 5% za MON810 kukuruz (IRMM, Belgija). Sa obzirom na to da više od 90% GM biljaka sadrži 35S promotor [13], za analizu su korišćeni komercijalni kitovi za detekciju 35S promotora (GMO Soy 35S TaqMan® Detection Kit i GMO Maize 35S TaqMan® Detection Kit, Applied Biosystems). Pored prajmera za 35S promotor i fluorescentne probe, kit za soju sadrži i prajmere za lektin, a kit za kukuruz prajmere za zein, kao referentne gene. U okviru kita su prisutni i pozitivna i negativna kontrola. PCR reakcija za CRM i za uzorke je postavljena u tri ponavljanja, u finalnoj zapremini od 25 μ l, na PCR ploči, prema sledećem temperaturnom programu: inicijalna denaturacija je trajala 10 min na 95°C, a zatim je sledilo 40 ciklusa: denaturacija 15 sec na 95°C, aniling 1 min na 60°C i ekstenzija 31 sec na 72°C. Prag detekcije (LOD) je iznosio 0,1%.

Količina GMO materijala (35S promotor) je normalizovana prema količini biljnog materijala (referentni gen za lektin odnosno zein). Na taj način je dobijena vrednost ΔC_T za svaki uzorak, a zatim je izračunata srednja vrednost ΔC_T . Srednja vrednost ΔC_T je zatim korišćena za kvantifikovanje količine GMO materijala u svakom uzorku. Upoređivanjem srednje vrednosti ΔC_T uzorka sa kalibracionom krivom, dobijenom na osnovu ΔC_T vrednosti za standarde odgovarajućih koncentracija, dobijena je vrednost % GMO nepoznatog uzorka.

Nakon skrininga i kvantifikacije, u uzorcima koji su pokazali prisustvo GMO, identifikacija tipa genetske modifikacije izvršena je primenom specifičnih prajmera za RoundupReady (RR) soju (GTS 40-3-2) i 5 modifikacija kukuruza: MON810, Bt11, Bt176, NK603 i T25 [14, 15, 16, 17]. Korišćeni su standardni referentni materijali za sve navedene genetske modifikacije. PCR reakcija je izvedena u finalnoj zapremini od 25 μ l, primenom PCR Master Mix-a (Fermentas, Lithuania), koji sadrži 4 mM $MgCl_2$, 0.4 mM dNTP i 0.05 units/ μ l Taq DNA Polymerase (recombinant), uz dodavanje 0.2mM odgovarajućih prajmera i oko 100ng DNK.

Amplifikacija je izvedena na Eppendorf Mastercycler Gradient (Eppendorf, Nemačka) PCR aparatu po sledećem temperaturnom programu: inicijalna denaturacija je trajala 10 min na 95°C, a zatim je sledilo 40 ciklusa: denaturacija 30 sec na 95°C, aniling 30 min na 60°C i ekstenzija 30 sec na 72°C, praćeno finalnom ekstenzijom 3 min na 72°C.

Razdvajanje produkata PCR reakcije vršeno je na 2% agaroznom gelu u prisustvu EtBr (0.5g/ml). GeneRuler 50bp DNA ladder (Fermentas) je korišćen kao standard veličine baznih parova. Vizualizacija produkata PCR reakcije vršena je na UV transilluminatoru (Vilber Lourmat), a slikanje gela je vršeno pomoću DOC II PRINT sistema (Vilber Lourmat).

Rezultati i diskusija

Kvantifikacija GM soje i GM kukuruza izvršena je u 50 uzoraka prehrambenih proizvoda i u 40 uzoraka hrane za životinje (Tabela 1).

*Tabela 1. Rezultati kvantifikacije GM soje i GM kukuruza
u prehrambenim proizvodima i hrani za životinje*

Uzorci (BU)			GM		UBU
			<0,9%	>0,9%	GM >0,9%
Prehrambeni proizvodi	Soja i proizvodi od soje	(15)	1	0	0
	Kukuruz i proizvodi od kukuruza	(35)	0	0	
Hrana za životinje	Soja	(16)	1	6	15
	Kukuruz	(9)	1	2	
	Kompletna krmna smeša	(15)	4	7	

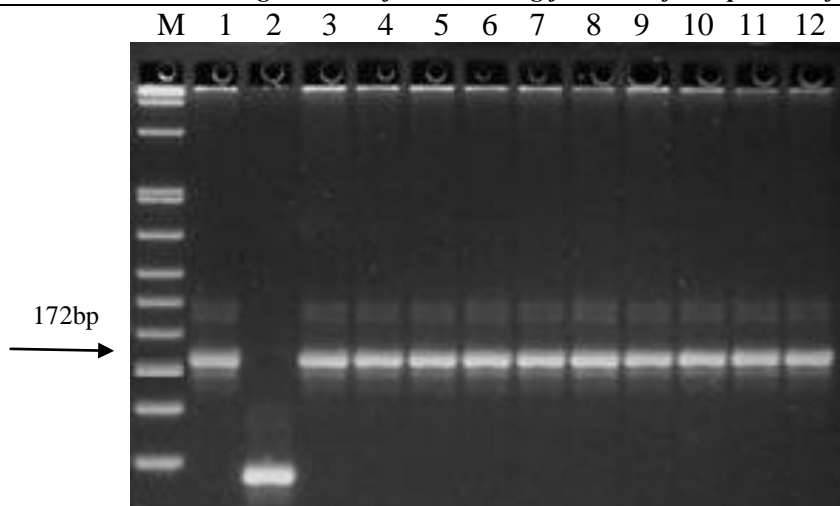
BU (broj uzoraka), UBU (ukupan broj uzoraka)

Od 50 analiziranih uzoraka prehrambenih proizvoda, samo jedan uzorak (2,0%) sadržao je GM soju, ali ispod granice od 0,9%, pa stoga nije bilo potrebno obeležavanje istog. Među 16 ispitanih uzoraka hrane za životinje, koji su sadržali soju, sedam uzoraka (43,7%) bilo je pozitivno na prisustvo GM soje. Od tih 7 uzoraka, 6 (37,5%) uzoraka sadržalo je soju iznad granice od 0,9%, od čega je u 5 (31,2%) uzoraka bilo više od 5% GM soje. Od 9 uzoraka, koji su sadržali samo kukuruz, u 3 uzorka (33,3%) otkriveno je prisustvo GM kukuruza, pri čemu je u 2 uzorka (22,2%) sadržaj bio veći od granice 0,9%. U analiziranim uzorcima kompletnih krmnih smeša, u 4 uzorka (26,7%) pronađeni su GM soja i GM kukuruz ispod 0,9%, a u 7 uzoraka (46,7%) sadržaj GM soje i GM kukuruza bio je iznad 0,9%. U samo jednom od navedenih uzoraka sadržaj GM kukuruza bio je iznad 5,0%.

Ispitivani uzorci "zdrave hrane" na tržištu Vojvodine su pokazali veoma malo prisustvo genetskih modifikacija i nije se pokazala potreba za njihovim obeležavanjem.

Od 40 analiziranih uzoraka iz kategorije hrane za životinje, sa teritorije Srema, Bačke i Banata, više od 1/3 je pokazalo prisustvo GM soje najčešće, GM kukuruza ili obe modifikovane vrste, često u procentima znatno iznad granice od 0,9%. Analize stočne hrane su pokazale veliki stepen prisustva genetskih modifikacija verovatno kao posledica neadekvatnog uzorkovanja, sa obzirom na to da, prema Paoletti i sar. [18], genetski modifikovani materijal nije ravnomerno raspoređen u različitim nivoima, unutar i između lotova materijala koji se uzorkuje. Takođe, stočna hrana često predstavlja mešavinu različitih poljoprivrednih kultura od kojih neke, ili čak sve mogu biti genetski modifikovane u različitom stepenu. U slučaju kada je RoundupReady soja nosilac genetske modifikovanosti u uzorku, u koncentraciji većoj od 0,9% ne postoji obaveza obeležavanja proizvoda. U slučaju prisustva GM kukuruza proizvod mora biti propisno obeležen.

U cilju utvrđivanja tačnog tipa genetske modifikacije u uzorku izvršena je kvalitativna analiza na Eppendorf Mastercycler Gradient (Eppendorf, Nemačka), primenom specifičnih prajmera. U najvećem broju slučajeva nosilac genetske modifikovanosti, u uzorcima koji sadrže kukuruz, bila je MON810 (YieldGard) modifikacija kukuruza. Amplifikacija svih uzoraka koji su sadržali soju, pokazala je prisustvo segmenta od 172bp, odnosno RoundupReady (RR) modifikaciju soje (GTS 40-3-2) (Slika 1). Dobijeni rezultati PCR amplifikacije su u skladu sa Berdal i sar. [19] i Ujhelyi i sar. [20], prema kojima je RR soja najčešće korišćena GM poljoprivredna kultura.



Slika 1. Agarozna gel elektroforeza produkata PCR reakcije za RoundupReady soju. M - GeneRuler 50bp DNA ladder, 1 – pozitivna kontrola 1% RRS, 2 - negativna kontrola, 3-12 – uzorci pozitivni na prisustvo RRS (172bp)

Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata evidentno je da je neophodno nastaviti ispitivanje pojave GMO u različitim prehrambenim proizvodima i hrani za životinje. Neophodno je proširiti ova ispitivanja i na druge biljne vrste prisutne u ljudskoj ishrani, kao što su pirinač, šećerna repa, krompir i uljana repica, koja je često sastavni deo stočne hrane. Na taj način započelo bi se sa formiranjem neophodne baze podataka o pojavi i učestalosti GMO na teritoriji Vojvodine.

Literatura

1. Dale P.J.: R&D regulation and field trialing of transgenic crops. TIBET 13:398-403, (1995)
2. FDA Consumer, Sept, 1994. <http://findarticles.com/p/articles>. Accessed 06 July 2009
3. James C.: Global Status of Commercialized Biotech/GM Crops. ISAAA Briefs, 37, ISAAA:Ithaca, NY, 2007
4. Morin X.K.: Genetically modified food from crops: progress, pawns and possibilities. Anal Bioanal Chem, 392: 432-438, 2008
5. <http://www.isaaa.org>
6. James, C.: ISAAA brief 39: Global status of commercialized biotech/GM crops: The first thirteen years, 1996 to 2008, International Service for the Acquisition of Agric-Biotech Applications (ISAAA): Ithaca, NY, 2008
7. Zakon o genetički modifikovanim organizmima (Sl. Glasnik RS. br. 41/2009)
8. Alstad D.N, Andow D.A.: Managing the evolution of insect resistance to transgenic plants. Science, 268: 1894-1896, 1995
9. Duke S. O.: Herbicide-resistant crops. CRC Press, 1996
10. Pravilnik o ograničenoj upotrebi genetički modifikovanih organizama (Sl. list SRJ 62/2002)
11. Pravilnik o stavljanju u promet genetički modifikovanih organizama i proizvoda od genetički modifikovanih organizama (Sl. list SRJ 62/2002)
12. Pravilnik o stavljanju u promet genetički modifikovanih organizama i proizvoda od genetički modifikovanih organizama (Sl. list SRJ 62/2002 i Sl. glasnik RS 29/2009) – dopuna pravilniku

13. Forte, V.T., Di Pinto, A., Martino, C., Tantillo, G.M., Grasso, G. and Schena, F.P.: A general multiplex-PCR assay for the general detection of genetically modified soya and maize. *Food Control*, 16: 535-539, 2005
14. Nikolić, Z., Milošević, M., Vujaković, M., Marinković, D., Jevtić, A. and Balešević-Tubić: Qualitative Triplex PCR for the Detection of Genetically Modified Soybean and Maize, *Biotechnol. & Biotechnol. eq.*, 22, 801-803, 2008
15. Querci, M., Jermini, M. and Van den Ede, G.: The Analysis of Food Samples for the Presence of Genetically Modified Organisms, User Manual, European Commission, Joint Research Centre, 2006
16. Cazolla, M. L., and Petrucelli, S.: Semiquantitative analysis of genetically modified maize and soybean in food, *Electronic Journal of Biotechnology*, 9, 3, 320-325, 2006
17. Kwiatek, K., Sieradzki, Z. and Mazur, M.: Prevalence of Genetically Modified Crops in Animal Feedingstuffs in Poland – Three year studies, *Bull Vet Inst Pulawy* 51, 609-613, 2007
18. Paoletti C., Heissenberger A., Mazzara M., Larcher S., Grazioli E., Corbisier P., Hess N., Berben G., Lubeck P.S., De Loose M., Moran G., Henry C., Brera C., Folch I., Ovesna J., Van den Eede G.: Kernel lot distribution assessment (KeLDA): a study on the distribution of GMO in large soybean shipments. *Eur Food Res Technol.* DOI 10.1007/s00217-006-0299-8, 129-139, 2006
19. Berdal KG, Holst-Jensen A: Roundup Ready soybean event-specific real-time quantitative PCR assay and estimation of the practical detection and quantification limits in GMO detection. *Eur Food Res Technol*, 213, 432-438, 2001
20. Ujhelyi, G., Vajda, B., Beki, E., Neszlényi, K. and Jakab, J.: Surveying the RR soy content of commercially available food products in Hungary. *Food Control*, 19, 967-973, 2008



ACE INHIBITORY PEPTIDES IN FERMENTED MILK – JOGHURT

¹J. Tomovska, ²N. Tomovska, ¹N. Gjorgievski

¹University „St. Kliment Ohridski”, Faculty of Biotechnical Science, Bitola

²University „St. Kiril i Metodij” Natural Mathematics Faculty, Institute of Chemistry, Skopje

Abstract

Yoghurt is nutrient derived with fermentation of different types of milk: cow's milk, sheep milk and goat's milk influenced by characteristic bacteria culture. Culture contains symbiotic bacteria mixture which produces lactic acid, *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* (LB) and *Streptococcus salivarius* subsp. *Thermophilus* (ST). *Streptococcus thermophilus* and *Lactobacillus bulgaricus* are thermophilic bacteria and homofermentative strains.

Biodynamic characteristic of bioactive peptides: with hydrolysis of milk, the digestibility and tolerance on protein can be improved.

Nutrition characteristic: enhanced digestible of small peptides in comparison with initial peptides and that can be beneficial for cystic fibrosis, pancreatitis, or syndrome of short intestine. During ingestion of raw milk protein is possible to increase the appearance of allergic reaction especially in children and hypersensitive people. With hydrolyses the peptides epitopes responsible for allergic reaction are decomposed and oneself derivation of hypoallergenic product with smaller molecular mass.

Physiological characteristic: binding on mineral or antimicrobial activity. Bioactivity peptides can be present in raw milk, as factor of growth, or can be converted in primary sequential of protein that can be released with hydrolysis. In milk hydrolysates discovered several bioactivity peptides, for example, opiate, antihypertensive and antimicrobial peptides as ACE inhibitory peptides.

ACE inhibitory characteristic: anti-hypertensivity effect of the hydrolysate is binding with, and inhibition of the angiotensin converting enzymes (ACE). This enzyme is involved in regulation of blood pressure by conversion of the inactive peptide angiotensin I in vasoconstriction peptide angiotensin II, and also can inactivate bradikinin which is vasodilatation peptide. ACE is mettalicpeptidase depended by zink, who sever S-terminal dipeptides from different oligopeptides. They can bind on the active side on ACE without to being hydrolysed by enzyme or can be substrates on ACE. These peptides are broken down by ACE and new peptides are released that can be more or less inhibitory in correlation with the initial peptide.

Determination of enzymatic activity of ACE in sample of whey is made according method who use substrate N-[3-(2-furil)-akriolil]-L-fenilalanil-glicil-glicin (FAPGG). Determination is based on difference in absorbance on furanakriolil blocked three peptide FAPGG and produce on enzymatic catalyzed hydrolyses FAP at wave-length 340 nm.

ACE inhibitory peptides are most present in yoghurt from goat's milk (70%), and least in cow's milk (35%). Also in-vitro ACE inhibitory activity is depended by correlation of proteolytic system of lactic acid strains. With regular use of yoghurt in nutrition which is considered healthy food may be possible to change the manner of people, thus health problems can be partially solved with functional nutrition.

Key words: ACE inhibitory peptides, bioactivity peptides, antihypertensive activity, yoghurt, whey, fermented milk.

1. Introduction

Yoghurt is semi-solid fermented dairy product, which is consumed all over the world because of its beneficial nutritional characteristics. In different parts of the world yoghurt is produced from variety of milks, including sheep's, cow's, goat's and even camel's and reindeer's milk. The industrially produced yoghurt is most often made from cow's milk. In order to obtain the ideal conditions for bacterial growth, the raw milk should comply to several standards which are as follows: the milk should have low initial bacterial count or contamination, should not contain antibiotics, to be free from synthetic chemicals, shouldn't contain milk from mastitis infected udder and it shouldn't be contaminated with bacteriophages, and be free from any foul smell and taste.

Yoghurt is nutrient derived with fermentation of different types of milk: cow's milk, sheep milk and goat's milk influenced by characteristic bacteria culture. Culture contains symbiotic bacteria mixture which produces lactic acid, *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus* (LB) and *Streptococcus salivarius subsp. Thermophilus* (ST). *Streptococcus thermophilus* and *Lactobacillus bulgaricus* are thermophilic bacteria and homofermentative strains. Their optimal temperature for growth is between 37 – 45°C and the ideal temperature is 41°C. These bacterial strains generally produce lactic acid, but their by-products may include acetaldehyde from which derives the characteristic aroma of the yoghurt. The milk is coagulated during the fermentation process because of the production of lactic acid and lowering the pH level to pH = 4. The *Streptococcus* strains lower the pH to a value of 5, and the *Lactobacillus* strains subsequently lower the pH level by further value of 1, contributing to a total level of pH = 4.

Streptococcus thermophilus has a very slow growth in the lactic environment, compared to the of *Lactobacillus bulgaricus*, but there is a symbiotic interaction when the two strains are combined. This activity is especially because the bacillus strains produce higher acidity level, and better taste of the final product, compared to the use of single strain bacterial cultures.

Lactobacillus bulgaricus is considered to be a proteolytic strain, which hydrolyses the casein resulting in the production of amino acids, especially histidine and glycine. These amino acids are essential for the growth of *Streptococcus thermophilus*. On the other hand, the acid production of *Lactobacillus bulgaricus* is supported and enhanced by the production of carbon dioxide and formates by *Streptococcus thermophilus*. According to this, there are two stages in the bacterial growth during the fermentation. In the early stage of fermentation *Streptococcus thermophilus* grows faster producing carbon dioxide and forms of reduced oxygen. These substances accelerate the growth of *Lactobacillus bulgaricus*. When the concentration of lactic acid is high enough the growth of *Streptococcus thermophilus* is significantly slowed, and in the same time *Lactobacillus bulgaricus* continues to thrive and producing the essential components which contribute to the flavour and aroma of the yoghurt, such as acetaldehyde, acetoin, acetone and diacetyl.

1.1. Bio functional characteristics

Before the protein hydrolysates are fractionated they have the same amino acid profile as the initial protein. Because of the hydrolysis the digestibility of the protein is improved and the protein intolerance is significantly reduced, which contributes to the nutritional characteristics of yoghurt. Also the physiological functionality of the protein may be altered by the release of peptides with specific physiological features.

1.2. Nutritional characteristics

The most important nutritional benefit from the usage of hydrolysed protein is the increased digestibility of small peptides compared to the initial peptide, which is most beneficial in cases of digestive dysfunction such as cystic fibrosis, pancreatitis and the syndrome of "short intestine". With the ingestion of raw milk protein there is increased risk of allergic reaction especially in children. The hydrolysis can influence the degradation of the peptide epitopes responsible for the allergic reaction in hyper sensitive individuals. These small peptides produced with the hydrolysis of the initial protein are considered hypoallergenic because of their small molecular mass.

1.3. Physiological characteristics

Despite the nutritional aspects, lactic proteins and peptides may result in some specific physiological characteristics, such as bonding with minerals and antimicrobial activity. The bioactive peptides may be present in the raw material as growth factor in the milk, or to be hidden in the primary sequence of the protein. The later can be released in the final product with the hydrolysis of the primary protein. In lactic hydrolysates are found several bio active peptides such as: opiates, antihypertensive and antithrombotic peptides. The effect of anti hypertension of the hydrolysates is due to the inhibition of angiotensin converting enzyme or ACE. This enzyme is partaking in the regulation of the blood pressure through the converting the inactive peptide angiotensin I into a vasoconstrictive peptide angiotensin II. Also this enzyme blocks the activity of bradycinin which is a vasodilative peptide.

1.4. ACE inhibitory characteristics

The ACE enzyme is metal peptidase dependent of zinc, which disrupt the S-terminal peptides of different oligopeptides. This enzyme, has a broad range of substrates and contains two terminals for connecting with the substrate with variable affinity towards the substrates and/or the inhibitors. The peptides may react as ACE inhibitors through multiple different mechanisms. As first, the peptides may bond to the active side of the ACE without being hydrolysed by the enzyme. These peptides are called real inhibitors. As second, the inhibitory peptides may be substrates to the ACE. These peptides are hydrolysed by ACE, releasing new peptides, which may be more or less active inhibitors than the initial peptide. The peptides which are more active inhibitors after the decomposition from the ACE, are called proinhibitors - type inhibitors. The less active peptides are called substrate - type inhibitors.

There are a large number of hydrolysates and peptides that manifest ACE inhibitory activity. Hydrolysates from fermented milk, casein and whey proteins have shown in vitro ACE inhibitory activity, and/or in vivo antihypertensive activity, and have different amino acid profile and derive from whey protein and casein peptides with significant ACE inhibition. Hydrolysates derived with different enzymes and different source of protein have shown ACE inhibitory activity. From that can be concluded that the ACE inhibition can be induced by different peptides or a combination of peptides.

The most common factor for the ACE inhibitory activity is the small molecular mass of the ACE inhibitory peptides. Also should be mentioned that the procedures implemented for in vivo studies for ACE inhibitory activity of peptides are not standardized. The quantity of ACE used in the procedures, and the type of ACE substrate are important for calculating the IC₅₀ value (concentration of peptide required for lowering the ACE activity by 50%). Despite that, very often the concentration of ACE is not even mentioned. The difference in the conditions of the

procedure may be a reason for the differences between IC₅₀ values published for the same peptide.

2. Material and methods

For the research of ACE inhibitory peptides in yoghurt, laboratory produced yoghurt is used. Three types of yoghurt are used: yoghurt made from cow's, sheep's and goat's milk.

The separation of the low molecular proteins and peptides is conducted with centrifuge IEC Micromax RCF=20000 G. The measurement during the fermentation process is conducted with pH-meter made by Hanna instruments. Spectroscopic determination of total peptides and ACE inhibitory activity was conducted with spectrophotometer Specol 1200.

For fermentation were used microbiological cultures, provided by the Danish manufacturer Chr. Hansen's Laboratories.

For conducting the research, were prepared 7 samples of each type of milk, fermented with different combinations of microbiological cultures totalling 21 samples.

The combination of cultures are represented in table 1.

Table 1: bacterial strains use for fermentation of the milk

System	Bacterial strains
a*	<i>Lactobacillus delbrueckii subsp. Bulgaricus</i> and <i>Streptococcus thermophilus</i> .
b	<i>Lactobacillus acidophilus</i> , <i>Bifidobacterium</i> and <i>Streptococcus thermophilus</i> .
c	<i>Lactobacillus lactis subsp. cremoris</i> and <i>Lactobacillus lactis subsp. Lactis</i> .
d*	<i>Lactobacillus delbrueckii subsp. Bulgaricus</i> and <i>Streptococcus thermophilus</i> .
e*	<i>Lactobacillus delbrueckii subsp. Bulgaricus</i> and <i>Streptococcus thermophilus</i> .
f	<i>Rhizomucor miehei</i> .
g	<i>Aspergillus niger</i> .

*Vary in the correlation between the two types of cultures

2.1. Preparing the samples of yoghurt

The yoghurt samples were prepared from cow's, goat's and sheep's milk. Due to the nature of the product sterilization was not mandatory. The milk used in the production was sterilized. The goat's and sheep's milk were raw and were heated to temperature of 80 – 90° C during 5 – 10 minutes, and then cooled to 35 – 40° C, at which temp the cultures for fermentation were added.

2.1.1. Procedure for the production of the inoculums

For the production of the inoculums for a better certainty to exclude any external influence of unwanted microorganisms, the 300 ml Erlenmeyer flasks were thoroughly washed and sterilized in an autoclave wrapped in aluminium foil at 58 – 68°C. After the flasks have heated to this temperature, the autoclave is turned to 121°C for 10 – 15 minutes. After the flasks

have reached this temperature they are left at this temperature for 15 min. The flasks should not be filled with milk during this treatment because the intense heat will induce a decomposition of the proteins.

Until the moment of usage the microbial cultures are kept at -18°C. Before using, the cultures are exposed to temperature of 4°C, and gradually warmed to room temperature. At this temperature are kept for 10 – 15 minutes.

Weigh 0,1 g of the cultures and are added to an Erlenmeyer flask containing 100 ml milk. The flask is then stirred until the cultures are completely dissolved (10 – 15 minutes). Then the flask is capped with aluminium foil and left in water bath for 24 hours at 37 – 38°C. After the elapsed time the samples are cooled to room temperature for 15 minutes, and until usage are kept for another 24 hours at 4°C.

2.1.2. Procedure for preparing the yoghurt samples

In a sterile Erlenmeyer flask add 200 ml milk and 2 – 3 % inoculums, stir for 10 minutes for the content to become homogenous, and incubate at 38°C or at a different temperature depending of the culture. The fermentation process takes around 4 – 6 hours, again depending of the culture. During the fermentation the pH level is periodically measured and the fermentation is considered to be finished at pH 4,6. Then the finished product is stirred and cooled to stop the fermentation process. The finished product is cooled to 5 – 22°C depending on the type of product. Until the experiment takes place the yoghurt is kept at 5°C to prevent further physical, chemical and microbiological degradation.

The fermentation is thoroughly followed for the cultures under a, b and c. The conditions under which the fermentation takes place are shown in table 2.

Table 2: Bacterial strains and conditions for fermented cow's, goat's and sheep's milk

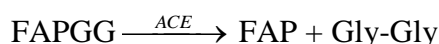
	Microbiological culture - Strains	Temperature (°C)	Time (h)	pH goat's milk	pH cow's milk	pH sheep's milk
a	<i>Lactobacillus delbrueckii subsp. Bulgaricus</i> and <i>Streptococcus thermophilus</i> (CH1)*	38	5	4,6	4,5	4,3
b	<i>Lactobacillus acidophilus</i> , <i>Bifidobacterium</i> and <i>Streptococcus thermophilus</i> (ABT 5)*	38	6	4,6	4,5	4,4
c	<i>Lactobacillus lactis subsp. Cremoris</i> and <i>Lactobacillus lactis subsp. Lactis</i> (R 704)*	30	6	4,8	5,7	5,2
d	<i>Lactobacillus delbrueckii subsp. Bulgaricus</i> and <i>Streptococcus thermophilus</i> (YC 381)*	38	6	4,6	4,6	4,8
e	<i>Lactobacillus delbrueckii subsp. Bulgaricus</i> and <i>Streptococcus thermophilus</i> (CH1)	42	4	4,8	4,6	4,7
f	<i>Rhizomucor miehei</i>	38	6	4,6	4,5	4,5
g	<i>Aspergillus niger</i>	42	4	4,8	4,6	4,3

We have tested all the main parameters that are known to affect the speed of the enzyme reactions (temperature, pH, and the time and time dependent on the scale of hydrolysis). The hydrolysis is also dependent by the interactive (influence of the matrix) between the parameters that influence the composition of the hydrolysates and the lactic acid bacteria which develop proteases and peptidases which are responsible for the enzymatic hydrolysis. The pH level of the system had lowering trend since the beginning of the hydrolysis, and that corresponds with other studies, where is assumed that the lowering of pH level is a result of creation of new amino and carboxylic groups. The initial pH of the milk (6,7) is lowered, in some cases, to pH – 4,0, which

implies to the fact that in low pH level all carboxylic groups are deprotonated and only a small amount of the amino groups are protonated, and results in a lowered consumption of protons during the severing of every peptide bond.

2.2. Method for determining the ACE activity

The determination of the enzymatic activity of ACE in a serum samples is conducted according the method suggested by Holmquist, later modified by Rontza-Testoni. The method uses the substrate N-[3-(2-furyl)-acryloyl]-L-phenylalanine-glycine-glycine (FAPGG) purchased from Sigma No 7131. The determination is based on the difference in absorbance of furanacryloyl blocked tripeptide FAPGG and the product of the enzyme-catalyzed hydrolysis FAP at wavelength of 340 nm. Gly-Gly does not absorb light at these conditions. Because the hydrolysis product FAP has low absorbance at 340 nm the resulting change of the absorbance is negative.



2.2.1. Preparing of buffer solution

A Standard solution for Tris buffer 0,2 mol/L: 2hydroxymethyl-1,3-propanediol (Merck No 108382 MM=121,14 g/mol) are dissolved 24,23 g/L in boiled and cooled deionised water.

B Hydrochloric acid solution 0,1 mol/L

C The buffer solution is prepared with using different ratio of a and b solutions.

2.2.2. Sodium chloride solution 300 mmol/L

2.2.3. Substrate solution 2 mmol/L

This solution is prepared by dissolving 0,07988 g FAPGG (MM=399,4 g/mol, gross formula $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{H}_3\text{O}_6$) in 100 ml buffer solution. The needed solutions are prepared by diluting the primary solution with the buffer solution.

2.2.4. Control serums for ACE by Sigma

The determinations are performed with control serums manufactured by Sigma, using the spectroscopic kinetic method. The measuring is performed with "Specol 1200" at 340 nm and 37°C.

2.3. Determining the enzymatic activity of ACE in whey samples

The enzyme activity is determined by the kinetic method with substrate FAPGG and commercial standard serum containing ACE.

Procedure:

In a 2 ml cuvette pour 1 ml ACE reagent (substrate and Tris buffer), 0,1 ml standard solution of serum which contains ACE and 0,1 ml water. The solutions are stirred by flipping the cuvette several times. Then the cuvette is placed in a thermostat at 37°C for 45 min and in an interval of 5 min the value of the absorbance is measured. With the values for time and absorbance construct a calibration curve time/absorbance.

The ACE inhibitory activity of the whey samples is determined in the same manner.

In a 2 ml cuvette pour 1 ml ACE reagent (substrate and Tris buffer), 0,1 ml standard solution of serum which contains ACE and 0,1 ml water. The solutions are stirred by flipping the cuvette several times. Then the cuvette is placed in a thermostat at 37°C for 45 min and in an interval of 5 min the value of the absorbance is measured. With the values for time and

absorbance construct a calibration curve time/absorbance. The ACE inhibitory activity (in %) is determined from the calibration curve or can be calculated by the following expression:

$$\% \text{ inhibition} = \frac{\text{uninhibited activity} - \text{inhibited activity}}{\text{uninhibited activity}} * 100$$

3. Results and discussion

During the experiment a total of 21 samples of yoghurt were tested (table 3). The samples were tested for ACE inhibitory activity. The samples used are laboratory produced yoghurt derived from goat's, cow's and sheep's milk. The laboratory prepared yoghurt was made using the microbiological strains: *Lactobacillus delbrueckii subsp. Bulgaricus*, *L. Acidophilus*, *L. Lactis subsp. Cremoris*, *L. Lactis subsp. Lactis*, *Streptococcus thermophilus*, *Bifidobacterium*, *Rhezymucor miehei* and *Aspergillus niger*.

The results are displayed in table 3.

Table 3: the inhibitory activity of angiotenzin converting enzyme (ACE) in 3 types of yoghurt

Sample obtained with microbiological culture	Goat's milk	Cow's milk	Sheep's milk
a	59	62,5	50
b	36,3	21	73,3
c	31,8	25	54,5
d	81,8	40,6	77,2
e	50	31,5	30,9
f	50	26,3	40,9
g	57,8	15,7	26,6
Average	52,38571	31,8	50,48571
Standard deviation	15,2698	14,503	18,11278

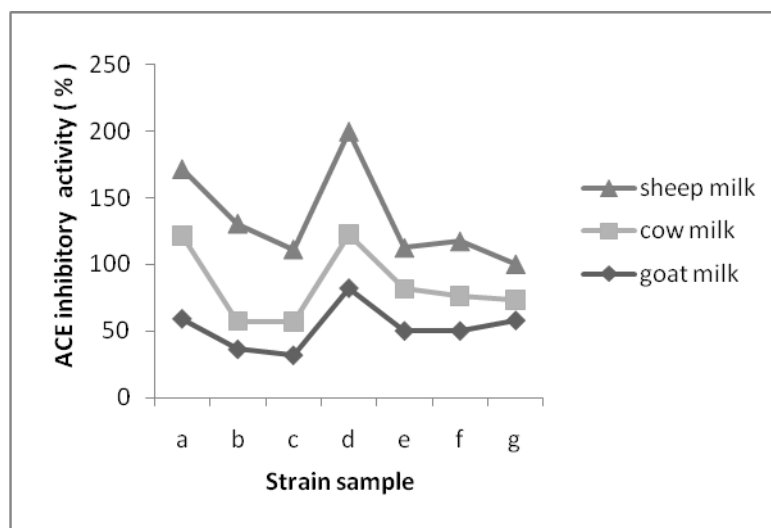


Fig.1. ACE inhibitory activities of 3 types of fermented milk. Sample a to g, various type bacterial strains given in Table 1.

4. Conclusion

Based on the stated facts in this research the following can be concluded:

1. ACE inhibitory peptides are most present in yoghurt from goat's milk (70%), and least in cow's milk (35%).
2. Also in-vitro ACE inhibitory activity is depended by correlation of proteolytic system of lactic acid strains.
3. With regular use of yoghurt in nutrition which is considered healthy food may be possible to change the manner of people, thus health problems can be partially solved with functional nutrition.

5. References

- 1 J. Friedland, E.A. Silverstein
A SENSITIVE FLUORIMETRIC ASSAY FOR SERUM ANGIOTENSIN CONVERTING ENZYME
Am. J. Clin. Pathol. **68**, 225 (1977).
- 2 P. Bunnung, B.Holmquist,
SUPSTRAT SPECIFICITY AND KINETIC CHARACTERISTICS OF ANGIOTENSIN –
CONVERTING ENZYME
Biochemistry **22**, 103 (1983).
- 3 Xu, R.J.
BIOACTIVE PEPTIDES IN MILK AND THEIR BIOLOGICAL AND HEALTH IMPLICATIONS
Food Rev. Int. **14**, 1 (1998).
- 4 Pihlanto Leppala, A.
BIOACTIVE PEPTIDES DERIVED FROM BOVINE WHEY PROTEINS: OPIOID
AND ACE-INHIBITORY PEPTIDES
Trends Food Sci. Technol. **11**, 347 (2001).
- 5 Meisel, H.; Schlimme, E.
BIOACTIVE PEPTIDES DERIVED FROM MILK PROTEINS: INGREDIENTS
FOR FUNCTIONAL FOODS?
Kieler Milchw. Forsch. **48**, 343 (1996).
- 6 Ariyoshi, Y.
ANGIOTENSIN-CONVERTING ENZYME INHIBITORS DERIVED FROM FOOD PROTEINS.
Trends Food Sci. Technol. **4**, 139 (1993).
- 7 Yamamoto, N.
ANTIHYPERTENSIVE PEPTIDES DERIVED FROM FOOD PROTEINS.
Biopolymers **43**, 129 (1997).
- 8 Gobbetti, M., P. Ferranti, E. Smacchi, F. Goffredi, and F. Addeo
PRODUCTION OF ANGIOTENSIN-I-CONVERTING-ENZYME-INHIBITORY PEPTIDES IN
FERMENTED MILKS STARTED BY *LACTOBACILLUS DELBRUECKII SUBSP.*
BULGARICUS SS1 AND *LACTOCOCCUS LACTIS SUBSP. CREMORIS FT4*.
Appl. Environ. Microbiol. **66**, 3898 (2000).

- 9 Tamime, A. Y.; Robinson, R. K.
TECHNOLOGY OF MANUFACTURE OF THERMOPHILIC FERMENTED MILKS.
Bull. IDF. **227**, 82 (1988).

- 10 Radke-Mitchel, L.; Sandine, W. E.
ASSOCIATIVE GROWTH AND DIFFERENTIAL ENUMERATION OF *S. THERMOPHILUS* AND
L. BULGARICUS: A review.
J. Food. Prot. **47**, 245 (1984).

- 11 Tamime, A. Y.; Robinson, R. K.
YOGURT SCIENCE AND TECHNOLOGY;
Pergamon Press: New York, NY, (1985).

- 12 Tamime, A. Y.; Robinson, R. K.
YOGURT SCIENCE AND TECHNOLOGY;
Pergamon Press: New York, NY, (1985).

- 13 Tamime, A. Y.; Deeth, H. L.
YOGURT: TECHNOLOGY AND BIOCHEMISTRY.
J. Food. Prot., 43, 939 (1980).

- 14 Sandine, W. E.; Elliker, P. R.
FLAVOR IN FERMENTED DAIRY PRODUCTS.
J. Agric. Food. Chem. **18**, 557 (1970).

- 15 Marshall, V. M.
FERMENTED MILKS AND THEIR FUTURE TRENDS. 1. MICROBIAL ASPECTS.
J. Dairy. Res., 54, 559 (1987).

- 16 Vedamuthu, E. R.
THE YOGURT STORY PAST, PRESENT AND FUTURE. PART1.
Dairy Food Env. Sa, nit. **11**, 202 (1991)

- 17 Kilara, A.; Shanani, K. M.
LACTASE ACTIVITY OF CULTURED AND ACIDIFIED DAIRY PRODUCTS.
J. Dairy Sci. **59**, 2031 (1976).

- 18 Hans Meisel;
BIOCHEMICAL PROPERTIES OF BIOACTIVE PEPTIDES DERIVED FROM MILK PROTEINS:
POTENTIAL NUTRACEUTICALS FOR FOOD AND PHARMACEUTICAL APPLICATIONS.
Livestock Production Science, **50**, Issues 1-2, 1997, 125-138 (1997)



SUGARBEET DIETARY FIBER WITH ANTIOXIDANT PROPERTIES AS A POTENTIAL FOOD INGREDIENT

PREHRAMBENA VLAKNA ŠEĆERNE REPE SA ANTIOKSIDANTNIM SVOJSTVIMA KAO POTENCIJALNI DODACI HRANI

Aleksandra Mišan¹, Marijana Sakač¹, Julianna Gyura², Zita Šereš², Đorđe Medić¹, Vanja Tadić³,
Biljana Pajin²

¹Institute for Food Technology, Bul. cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia

² Faculty of Technology, Bul. cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia

³ Institute for Medicinal Plants Research, Tadeuša Košćuška 1, Belgrade, Serbia,

¹Institut za prehrambene tehnologije, Bul. cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija

² Tehnološki fakultet, Bul. cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia

³ Instiut za proučavanje lekovitog bilja, Tadeuša Košćuška 1, Belgrade, Serbia

aleksandra.misan@fins.uns.ac.rs; gyuraj@tf.uns.ac.rs; vtadic@mocbilja.rs;

Abstract

Two high dietary fibre additives were prepared from sugarbeet pulp, non-treated fibre (NTF) and treated fibre (TF), and compared with the commercially available product Fibrex[®]. Apart from the functionality arising from the high dietary fibre content of the obtained additives, functionality related to the antioxidant activity has been shown to exist, which was related to the relatively high content of ferulic acid in sugarbeet pulp. Referring to the obtained results, TF had the most favourable physico-chemical properties, but the lowest antioxidant activity. Most of the phenolic substances in the additives were found in nonextractable fractions, which have been shown to possess significantly higher antioxidant activity than extractable fractions. In order to provide multifunctional activity of sugarbeet additives, optimization of the process of production has to be considered.

Key words: sugarbeet, dietary fiber, antioxidants, ferulic acid

Izvod

Dva aditiva bogata prehrambenim vlaknima, netretirana vlakna (NTF) i tretirana vlakna (TF) su pripremljena iz pulpe šećerne repe. Izvršeno je njihovo poređenje sa komercijalno dostupnim preparatom Fibrex[®]. Osim što funkcionalnost dobijenih aditiva proizilazi iz visokog sadržaja prehrambenih vlakana, zahvaljujući visokom sadržaju ferulne kiseline, pokazano je da ispitani aditivi poseduju i antioksidantna svojstva. Dobijeni rezultati su pokazali da TF poseduju najbolje fizičko-hemijske karakteristike, ali i najslabija antioksidantna svojstva. Fenolne supstance se najvećim svojim delom nalaze u frakcijama koje se ne mogu ekstrahovati, za koje je pokazano da poseduju značajno veću antioksidantnu aktivnost od frakcija koje se mogu ekstrahovati. U cilju obezbeđivanja multifunkcionalnosti aditiva potrebna je optimizacija procesa proizvodnje.

Ključne riječi: šećerna repa, prehrambena vlakna, antioksidanti, ferulna kiselina

Introduction

Sugarbeet pulp is a by-product of sugarbeet production and is primarily used as a component in feedstuffs. However, due to its high content of dietary fiber, sugarbeet pulp has been used as raw material for dietary fiber production [1]. Many patent procedures for dietary fibre production from extracted or fresh sugarbeet cossettes have been published, and many registered products on the basis of sugar beet fibre, in the form of concentrate are available on market: DuoFiber[®] from American Crystal Sugar Company, Sinecal[®] from Czech Republic, Fibrex[®] from Danisco Sugar AB and Atlantis[®] from British Sugar.

Besides being rich in fiber, sugarbeet contains ferulic acid as the main phenolic acid component [2]. Ferulic acid constitutes about 0.8% in sugar beet pulp where most of it is linked to sugar beet pectins (0.1-0.7%) [3]. Literature data about its antioxidant effect [4] indicate the possibility of multifunctional activity of additives produced from sugarbeet pulp in functional foods.

In our previous paper we have described the process of production of sugarbeet dietary fiber with the most favourable physico-chemical properties. We have concluded that sugarbeet fiber treated with peroxide ions in alkaline medium has better characteristics for application in bread or cookies, because it becomes softer and more flexible, thus the degradation of gluten-starch matrix is not expected, nor the negative effect on the product softness [5]. On the other hand, peroxide treated sugarbeet fiber has been shown to possess the lowest antioxidant activity of the extractable fraction [6].

Regarding the fact that insoluble polyphenols are considered the major contributors to the total antioxidant capacity of cereals [7] and a fact that a major part of ferulic acid is present in insoluble form bound to sugarbeet pectins, the aim of this study was to estimate antioxidant activity of extractable and nonextractable fractions of TF, NTF and Fibrex[®].

Materials and methods

TF was produced from sugarbeet pulp by extraction with sulphurous acid and NTF by treatment with peroxide ions in alkaline medium, as described elsewhere [5, 6]. Fibrex, artical 595 with the particle size smaller than 125 μm is produced in the Danisco Sugar AB factory, Sweden. Antioxidants in 80% ethanol extracts were obtained following the procedure described earlier [6]. Residues obtained after ethanol extraction were submitted to alkali hydrolysis to obtain nonextractable fractions. Alkali hydrolysis was performed as follows: residues (10 g) were refluxed with 10 mL 50% KOH (in water) and 50 mL methanol for 30 min under nitrogen gas. The alkali hydrolysates were neutralized with an appropriate amount of acid. Hydrolysed antioxidants were separated by extraction with ethyl acetate. After the evaporation to dryness, the obtained residues were dissolved in 80% ethanol for further analyses. The amount of total phenolic content was determined spectrophotometrically while the phenolic composition by reverse phase HPLC/DAD method [8]. Antioxidant activity was tested using: 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging assay, antioxidant activity/ β -carotene bleaching test (AOA), chelating activity on Fe^{2+} and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ reducing power [8]. The experimental results were given as mean \pm SD of at least three parallel trials and measurements. Analysis of variance and Duncan's multiple-range tests were employed to statistically analyze the results. Statistica data analysis software system (StatSoft, Inc. (2001). version 6.) was used for analysis. P values < 0.05 were regarded as significant.

Results and discussion

The amount of total phenolics and phenolic composition of each extract was estimated (Table 1), since phenolic compounds may significantly contribute to its overall antioxidant activity. Significant differences between samples in total phenolic content in extractable fractions have not been found to exist. Contrary to this, total phenolic content in nonextractable fractions was significantly different between samples and much higher than in extractable fractions. Besides ferulic acid, which has been shown to be the predominant phenolic acids, p-coumaric, vanilic and p-hydroxybenzoic have been identified. Fibrex[®] has been shown to be the richest source of phenolic compounds.

Table 1. Total phenolic and ferulic acid content in extractable and nonextractable fractions (mg/ 100 g sample).

	<i>Fibrex[®]</i>	<i>TF</i>	<i>NTR</i>
Total phenolics in extractable fraction	21.9 ± 0.710 ^a	8.45 ± 0.528 ^a	27.2 ± 0.950 ^a
Total phenolics in nonextractable fraction	391 ± 59.2 ^c	109 ± 3.83 ^b	265 ± 50.3 ^d
Content of extractable ferulic acid	0.105 ± 0.028 ^a	0.304 ± 0.102 ^a	1.024 ± 0.244 ^a
Content of nonextractable ferulic acid	305.1 ± 68.2 ^c	102 ± 26.8 ^b	255 ± 58.2 ^d

Means in each row followed by the same superscript are not significantly different, $P < 0.05$.

Antioxidant activity of sugarbeet dietary fibres was tested using: 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging assay, antioxidant activity/ β -carotene bleaching test (AOA), chelating activity on Fe^{2+} and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ reducing power. The results are presented in Table 2. As expected from the total phenolic content, antioxidant activity of nonextractable fractions was significantly higher than that of extractable fractions. Also, TF exhibited much lower antioxidant activity (indicated by higher IC_{50} values) than other investigated samples, which is in a correlation with lower total phenolic content of that sample.

Table 2. Antioxidant activity of sugarbeet fiber extractable and nonextractable fractions, expressed as IC_{50} (g sample/ ml).

	<i>Fibrex[®]</i>	<i>TF</i>	<i>NTR</i>
DPPH activity of extractable fraction	0.892 ± 0.107 ^c	1.934 ± 0.520 ^e	1.125 ± 0.185 ^d
DPPH activity of nonextractable fraction	0.022 ± 0.007 ^a	0.139 ± 0.007 ^b	0.070 ± 0.014 ^{ab}
AOA activity of extractable fraction	2.450 ± 0.148 ^c	4.841 ± 0.690 ^e	3.209 ± 0.355 ^d
AOA activity of nonextractable fraction	0.805 ± 0.321 ^b	0.588 ± 0.060 ^{ab}	0.335 ± 0.071 ^a
Reducing activity of extractable fraction	0.273 ± 0.007 ^c	1.007 ± 0.061 ^e	0.476 ± 0.006 ^d
Reducing activity of nonextractable fraction	0.029 ± 0.011 ^a	0.127 ± 0.005 ^b	0.059 ± 0.013 ^a
Chelating activity of extractable fraction	0.224 ± 0.073 ^a	0.470 ± 0.196 ^c	1.240 ± 0.186 ^b
Chelating activity of nonextractable fraction	0.295 ± 0.053 ^a	0.183 ± 0.056 ^a	1.131 ± 0.089 ^b

Means in each row followed by the same superscript are not significantly different, $P < 0.05$.

This fact could be explained by the loss of ferulic acid during the production of TF. It is known that ferulic acid, the main phenolic compound in sugarbeet pulp is associated with the peptic polysaccharides, and that is found ester linked to either the C-2 hydroxyl group of arabinofuranose or C-6 hydroxyl group of galactopyranose residues of the peptic side chains. Under the production conditions of TF, process of saponification occurs, leading to breaking of ester bonds. Probably, a great part of released ferulic acid was lost by rinsing after saponification. Also, it is possible that under the mentioned reaction conditions a further polymerization of ferulic acid occurs, leading to the formation of ferulic acid dehydrodimers as the cross-linkage bridges in peptic polysaccharides [9].

Conclusion

Although it has been shown to possess the most favourable physico-chemical characteristics for application in bread or cookies, TF (peroxide treated sugarbeet fiber) has been shown to possess the lowest antioxidant activity in both extractable and nonextractable fraction. In order to provide multifunctional activity of sugarbeet additives, optimization of the process of production has to be considered.

Literature

1. Ang, J. F., Crosby, G. A. *Cereal Foods World* 2003, 48(5), 238-243
2. Micard, V., Renard, C. M. G. C., Thibault, J. F. *Enzyme and Microbial Technology* 1996, 19, 162-170
3. Micard, V., Renard, C. M. G. C., Thibault, J. F. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 1994, 27, 59-66
4. Kikuzaki, H., Hisamoto, M., Hirose, K., Akiyama, K., Taniguchi, H. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2002, 50, 2161-2168
5. Gyura, J., Šereš, Z., Sakač, M., Mišan, A. *Sugar Industry* 2009, 134(59), 593- 600
6. Sakač, B.M., Gyura, F.J., Mišan, Č.A., Šereš, I.Z. *Sugar Industry* 2009, 134(6), 418-425
7. Arranz, S., Calixto F.S. *Journal of Cereal Science* 2010, 51, 313-318
8. Sedej, I., Mandić, A., Sakač, M., Mišan, A., Tumbas, V. *Cereal Chemistry* 2010, 87(5), 387-392
9. Mathew, S., Abraham, T. E. *Critical Reviews in Biotechnology* 2004, 24(2-3), 59-83



THE DYNAMICS OF BIOFERMENTATION PROCESS OF SAUERKRAUT, CULTIVAR FUTOŠKI AND HYBRID BRAVO-COMPARATIVE STUDY

DINAMIKA PROCESA BIOFERMENTACIJE FUTOŠKOG BELOG KUPUSA U KOMPARACIJI SA HIBRIDOM BRAVO

Biljana Cvetković*, Jasna Mastilović*, Jasmina Gubić*, Aleksandra Novaković*, Zvonko Nježić*,
Jasmina Živković*

**Naučni institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu*

**Institute for Food Technology, Novi Sad, Serbia*

Abstract

Preservation of foods by fermentation is a widely practiced and ancient technology. Lactic acid bacteria because of their unique metabolic characteristics are involved in many fermentation processes of milk, meats, cereals and vegetables. The fermentation of white cabbage into sauerkraut traditionally proceeds in the presence of salt. White cabbage, cultivar futoški has protected geographical origin according domestic legislations because of its specific physical and sensory characteristics, as native so as sauerkraut. The objective of this study was to follow dynamics of biofermentation parameters for white cabbage, cultivar futoški and hybrid Bravo. These two varieties were spontaneous fermented traditionally by NaCl in concentrations of 2% and 1%. Fermentation process was conducted in anaerobic conditions on two different temperatures. Organic acids, pH, NaCl were determinate in time intervals during fermentation process. Cabbage heads also were evaluated sensorial. Experiment shown that white cabbage, cultivar Futoški has more acceptable sensory characteristics and faster achieve fermentation point.

Key words: cabbage, sauerkraut, fermentation, salt

Izvod

Konzervisanje hrane putem fermentacije je široko korišćena i drevna tehnologija. Bakterije mlečne kiseline zbog svojih metaboličkih karakteristika su podukti mnogih fermentacionih procesa mleka, mesa, cerealija i povrća. Fermentacija kupusa u kiseli kupus tradicionalno se odvija u prisutstvu soli. Futoški beli kupus poseduje zaštićeno Ime porekla na osnovu propisa naše zemlje, i to kao sveži i kao "kiseli". Predmet ovog istraživanja je bilo praćenje dinamike parametara biofermentacije za futoški beli kupus i hibrid Bravo. Futoški kupus i hibrid Bravo su podvrgnuti spontanoj fermentaciji na tradicionalani način sa koncentracijom soli od 2 % i 1%. Fermentacija se odvijala u anaerobnim uslovima na dve različite temperature. Organske kiseline, pH, NaCl su određivani u vremenskim razmacima tokom fermentacije. Glavice kupusa su takođe ocenjivane senzorno. Eksperiment je pokazao da futoški beli kupus poseduje prihvatljivije senzorne karakteristike i process fermentacije se brže odvija.

Ključne reči: kupus, kiseli kupus, fermentacija,so

Introduction

White cabbage is consumed both raw and processed in different ways, e.g. stewed or fermented. Fermented cabbage known as sauerkraut is very popular also in Germany and Austria as its name, originating from German language, implies. However, it is also frequently consumed in the United States, Canada, and Russia, especially throughout the winter period, as a properly performed process guarantees good quality of the product during storage (Barbara Kusznierevich et al. 2008). Cabbage is a cruciferous vegetable, which is rich in minerals, vitamin C, dietary fibers, folates and especially photochemical (Kyung Young Yoon et al., 2006, Jagerstad et al., 2004, Rodriguez et al. 2006). In our country Futog is well known region where the quality cabbage is cultivated. White cabbage, as raw material has been used like grouser for salads and thermally treated meals during most of the year. In the winter cabbage is carried on biofermentation process and storage like so cold „sauerkraut“ (Niketić-Aleksić, 1988). White cabbage, cultivar Futoški has got certificate as product with geographic origin according domestic legislation. Traditional foods are an expression of culture, history and lifestyle and generally possess health qualities, since tradition rarely favors foods which are not palatable and healthy. Sauerkraut, a product obtained by the lactic acid fermentation of shredded and salted white cabbage, is one of the best known traditional foods (Penas et al., 2010). Like most vegetable fermentations, sauerkraut fermentation is spontaneous and relies on a very small population of lactic acid bacteria (LAB), which are naturally present on fresh vegetables, for preservation. It is known that a succession of various lactic acid bacteria species and their metabolic activities are responsible for the quality and safety of these products. The bacteria in the lactic acid bacteria genera are classified by their cell morphology and the fermentation pathway used to ferment glucose. The quality characteristics of sauerkraut are largely dependent upon the growth of this species. Between 3 and 7 days after the start of the fermentation, heterofermentative *Leuconostoc* species are usually succeeded by the more acid-tolerant homofermentative *Lactobacillus* species, due to the accumulation of lactic acid to 1% (wt/vol) or more and the decrease in pH below 4.5. *Lactobacillus plantarum* completes the fermentation, with a final pH of approximately 3.5, (Breidt Lu Z. et al ,2003). These bacteria have been found in traditional fermented food and used in food fermentation controlled processes. They are important to the food industry because of their ability to transform fermentable sugars into lactic acid, ethanol and other metabolites, which changes the characteristics of the product by lowering the pH and creating unfavorable conditions for the growth of potentially pathogenic microorganisms in both food products and the human intestinal micro flora (Yadira Rivera-Espinoza et al., 2008). White cabbage, cultivar Futoški which was used during experiment is characterized by thinner leaves, loose heads and gentle nervature, as opposed to hybrid Bravo, which has hard packed head and ticker leaves. However, consumers now days prefer to lower their sodium intake which has led research work aimed to lower salt concentration in sauerkraut. The main constituents of white cabbage are carbohydrates, comprising nearly 90% of the dry weight, where approximately one third is dietary and two thirds are low-molecular-weight carbohydrates (Wenneberg et al., 2006). According the Niketić, 1988, sugar content in cabbage prepared for fermentation should be at least 3 % (Niketić-Aleksić G., 1988). White cabbage cultivar Futoški harvested during 2008 has 3.5-4 % of overall sugars (Cvetković et al., 2008.).

Experimental

Cabbage used for this experiment was harvested during 2009. in district of Futog. Cleaned cabbage heads, with removed outer leaves are placed in barrels for fermentation. In the barrels was added 1% and 2% salted brine. Barrels with 2% salt were kept at temperatures of 18 and 22°C, a barrel with a 1% salt were kept at a temperature of 18°C. Fermentation parameters were monitored during 75 days. Salt content, total acidity expressed as lactic acid, volatile acids content expressed as acetic acid were determinate on 20th, 40th, 50th and 75th day of the fermentation. Temperature and pH were measured on a daily basis.

Overall acidity was determinate titrimetrically with NaOH and expressed on lactic acid content. Volatile acids were distilled and determinate titrimetrically also according to Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka vršenja hemijskih i fizičkih analiza radi kontrole kvaliteta proizvoda od voća i povrća sl list SFRJ br. 29/1983. pH value was measured with mobile ExStik pH Meter, by Extech instruments, U.S.A. Six barrels were filled and stored on different conditions of fermentation shown in table 1.

Table 1. The specified conditions of fermentation process for white cabbage, cultivar Futoški and hybrid Bravo

	White cabbage, cultivar Futoški		Hybrid Bravo	
	<i>Brine 1% salted</i>	<i>Brine 2% salted</i>	<i>Brine 1% salted</i>	<i>Brine 2% salted</i>
<i>Temperature 18°C</i>	Barrel 3	Barrel 1	Barrel 6	Barrel 4
<i>Temperature 22°C</i>		Barrel 2		Barrel 5

Results and discussion

Fermentation process was started with determined overall sugars content 5.67, 4.13 for white cabbage cultivar Futoški and hybrid Bravo respectively. On table 2. dynamics of fermentation parameters for these two varieties are shown. The concentrations of lactic and acetic acid were measured during the fermentation process in the cabbage and brine. It was found that hybrid Bravo had 4-28 % higher value of lactic acid compared to cabbage, cultivar Futoški fermented under the same conditions. Measured content of acetic and lactic acid for these two varieties were slightly lower than some literature data (Niketić-Aleksić, 1998), which can be explained with lower started salt content compared to the common way of traditional cabbage fermentation. The results are in accordance with states of Young Yoon, 2006.

Table 2. The fermentation parameters of cabbages, cultivar Futoški and hybrid Bravo after 20, 40, 50 and 75th day of fermentation

	Days of fermentation	Salt added to brine (%)	Temperature (° C)	pH	Total acids content expressed as lactic acid (%)	Volatile acids content expressed as acetic acid (%)	NaCl content (%)
Barrel 1, cultivar Futoški	20	2	18	3,3	1,09	0,056	1,94
	40	2	18	3,27	1,12	0,063	2,09
	50	2	18	3,28	1,13	0,065	1,99
	75	2	18	3,34	1,21	0,067	2,03
Barrel 2, cultivar Futoški	20	2	18	3,12	1,04	0,056	2,06
	40	2	18	3,17	1,07	0,073	2,07
	50	2	18	3,29	1,15	0,079	1,99
	75	2	18	3,33	1,23	0,069	1,95
Barrel 3, cultivar Futoški	20	1	18	3,31	1,01	0,058	1,13
	40	1	18	3,21	1,09	0,068	1,14
	50	1	18	3,33	1,16	0,074	1,11
	75	1	18	3,44	1,17	0,071	1,12
Barrel 4 hybrid Bravo	20	2	18	3,56	1,29	0,067	1,2
	40	2	18	3,21	1,36	0,075	1,34
	50	2	18	3,18	1,39	0,075	1,61
	75	2	18	3,29	1,44	0,078	1,87
Barrel 5 hybrid Bravo	20	2	18	3,36	1,16	0,070	1,8
	40	2	18	3,19	1,18	0,075	1,56
	50	2	18	3,16	1,19	0,079	1,59
	75	2	18	3,25	1,29	0,083	1,80
Barrel 6 hybrid Bravo	20	1	18	3,58	1,03	0,062	1,18
	40	1	18	3,27	1,3	0,071	1,11
	50	1	18	3,24	1,38	0,070	1,13
	75	1	18	3,30	1,50	0,071	1,14

On fig. 1, 2 and 3 are shown ranges of pH values during fermentation process. Achieving of pH value below 4 for barrels no. 1 and no. 3 was after 6 days of fermentation, for barrel no. 4 after 7 and for barrel no. 6 after nine days. Barrels no. 2 and 5 achieve pH value below 4 after the fourth and seventh days of fermentation. First phase of fermentation process should be as short as possible, and drop in pH values should be fast. Cabbage, cultivar Futoški in barrels 1, 2 and 3 faster achieve low pH values especially on higher temperature compared with the hybrid, which is important fact from a technological point (Niketić-Aleksić, 1988). After sensorial evaluation of cabbages it was proved that diffusion and fermentation process faster carried out in cabbage, cultivar Futoški. Fermentation process was finished between 20-30th day of fermentation for cultivar Futoški, and between 40- 50th day of fermentation for hybrid Bravo. Also on hybrid cabbages was observed

some spoilage and inadequately softening of cabbage tissue, which is unacceptable from standpoint of sensory evaluation and appearance of ductility and mucilage, which is also unacceptable according to Pravilnik o kvalitetu proizvoda od voća, povrća i pečurki i pektinskih preparata (Sl. list SFRJ BR.1/79, 20/82, 39/89)

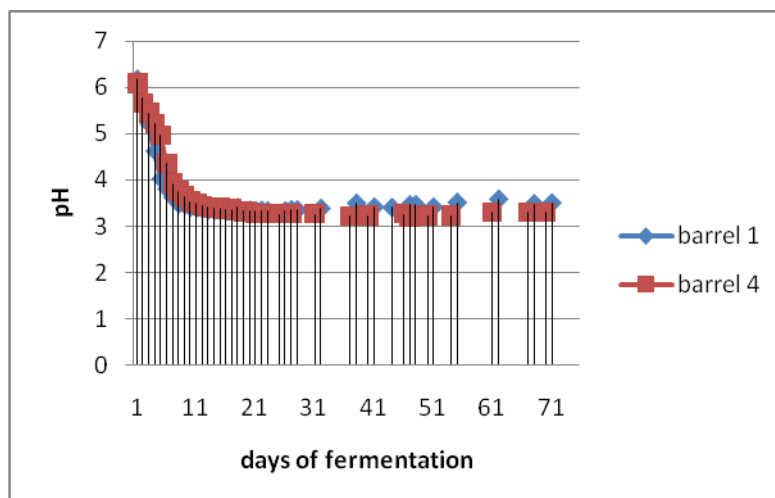


Fig. 1. pH during fermentation for barrels 1 and 4

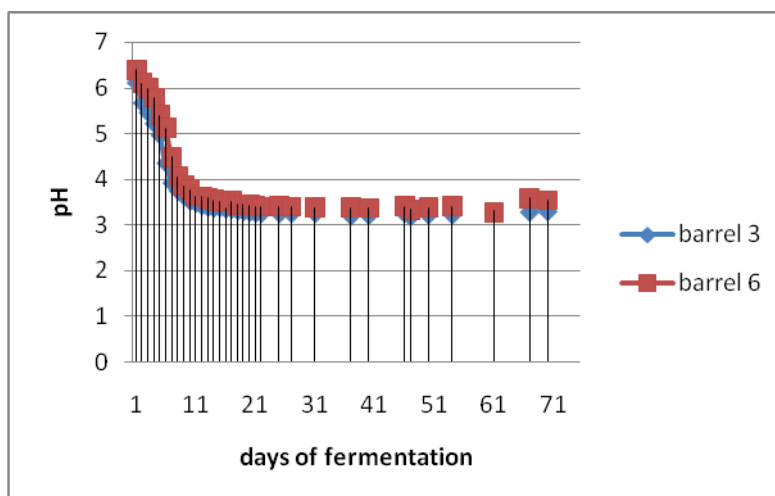


Fig. 2. pH during fermentation for barrels 3 and 6

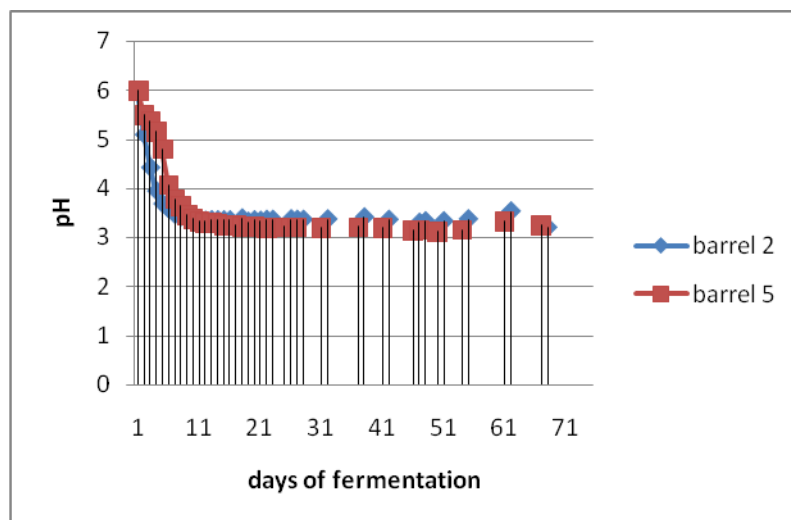


Fig. 3. pH during fermentation for barrels 2 and 5

Softening of tissue and spoilage were more expressed in Bravo cabbage heads with lower concentration of salt in brine. External appearance of cabbage heads cultivar Futoški (barrel 1) and hybrid Bravo (barrel 4), fermented under the same conditions is shown on Fig. 4 and 5. Fermented cabbage, cultivar Futoški fermented on 15-18°C with 2% of salt shown most acceptable sensory characteristics such as taste, smell, tender thin leaves with proper elasticity and chewiness.



a



b

Fig.4 White cabbage, cultivar Futoški, barrel 1 after 20th (a) and 40th (b) day of fermentation



Fig. 5 Hybrid Bravo, barrel 4, after 40th (a) and 50th (b) day of fermentation

Conclusion

The results of the present study shown fermentation parameters and characteristics of two varieties, white cabbage, cultivar Futoški and hybrid Bravo. White cabbage, cultivar Futoški had higher total sugar content which is advantage for fermentation in the start compared to hybrid Bravo. Slightly lower concentrations of lactic and acetic acid were measured compared with literature data, which can be explained with lower salt content compared to the common way of traditional cabbage fermentation. Also it was found that hybrid Bravo had 4-28 % higher value of overall acids expressed as lactic acid compared to cabbage, cultivar Futoški fermented on the same conditions, especially at the end of period of measurement, probably because appearance of spoilage on hybrid cabbages and higher content of undesirable acids (butyric, propionic..) (Niketić, 1988). Fermented white cabbage, cultivar Futoški represented much more acceptable sensory characteristics compared to Bravo. Et last, experiment indicates that for fermentation of hybrid Bravo cabbage much higher concentration of salt is needed probably because of its morphological characteristics, hard packed heads and ticker leaves.

References

1. Barbara Kusznierevycz, Anna Smiechowska, Agnieszka Bartoszek, Jacek Namiesnik (2008). The effect of heating and fermenting on antioxidant properties of white cabbage, *Food Chemistry* **108** 853-861
2. Kyung Young Yoon, Edward E. Woodams, Yong D. Hang (2006). Production of probiotic cabbage juice by lactic acid bacteria, *Bioresource Technology* **97** 1427-1430
3. Jagerstad M., J. Jastrebova, U. Svensson (2004). Foliates in fermented vegetables—a pilot study, *Lebensm., Wiss. u.-Technol.* **37** 603-611
4. Rocio Rodriguez, Ana Jimenez, Juan Fernandez, Rafael Guillen, Antonia Heredia(2006). Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients, *Trends in Food Science & Technology* **17** 3-15
5. Niketić-Aleksić, G.. Fruit and vegetable technology, Belgrade: Naučna knjiga(1988) 338-346.

6. Elena Penas, Juana Frias, Beatriz Sidro, Concepcion Vidal-Valverde, Impact of fermentation conditions and refrigerated storage on microbial quality and biogenic amine content of sauerkraut, *Food Chemistry* 123 (2010) 143-150
7. Breidt Lu Z. F., Plengvidhya V., Fleming H.P.. Bacteriophage Ecology in Commercial Sauerkraut Fermentations, *Applied and Environmental Microbiology*(2003) **69** 3192-3202
8. Yadira Rivera-Espinoza and Yoja Gallardo-Navarro. Non-dairy probiotic products, *Food Microbiology* (2008) doi:[10.1016/j.fm.2008.06.008](https://doi.org/10.1016/j.fm.2008.06.008)
9. Mathias Wennberg, Jimmy Ekvall, Kerstin Olsson, Margareta Nyman, Changes in carbohydrate and glucosinolate composition in white cabbage (*Brassica oleracea* var. capitata) during blanching and treatment with acetic acid, *Food Chemistry* 95 (2006) 226–236
10. Biljana Cvetković, Željko Bardić, Marija Jokanović, Jasna Mastilović, Technological quality of biofermented cabbage, cultivar Futoški, *Food processing, quality and safety* (2008) 35 no 2
11. Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka vršenja hemijskih i fizičkih analiza radi kontrole kvaliteta proizvoda od voća i povrća sl list SFRJ br. 29/1983.
12. Pravilnik o kvalitetu proizvoda od voća, povrća i pečurki i pektinskih preparata (Sl. list SFRJ BR.1/79, 20/82, 39/89).



PCBs KONTAMINATING TRANSFORMER OIL, SAFE HANDLING AND DISPOSAL

PCB KAO KONTAMINENTI TRANSFORMATORSKIH ULJA, BEZBEDNO RUKOVANJE I SKLADIŠTENJENE

Anita Petrović-Gegić¹

¹*Higher education technical school of professional studies*

¹*Visoka tehnička škola strukovnih studija, petrovic.a@vtsns.edu.rs*

Abstract

Good knowledge of various properties of transformer oil is important to ensure reliable operation, use, storage and safe disposal and destruction of waste transformer oil. Since it may be contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs) of one of the most toxic substances transformer oils deserve attention. In this paper will be analyzed possibility of contamination of PCB transformers and capacitors and the suggestion of measures for their safe operation. The paper also gives a view of the storage and disposal of waste in our country

Key words: transformer oils, PCBs, contamination, waste

Izvod

Dobro poznavanje različitih svojstava transformatorskih ulja važno je kako bi se osiguralo pouzdano rukovanje, korišćenje, skladištenje, te bezopasno odlaganje i uništavanje otpadnih transformatorskih ulja. S obzirom na to da mogu biti kontaminirana polihlorovanim bifenilima (PCB-ma) jednom od najtoksičnijih supstanci transformatorska ulja zaslužuju posebnu pažnju. U radu će biti analizirana mogućnost kontaminacije transformatora i kondenzatora PCB-ma i dat predlog mera za njihov bezbedan rad. Rad takođe daje i prikaz odlaganja i skladištenja ovih otpadnih supstanci na našim prostorima.

Ključne riječi: transformatorska ulja, PCB, kontaminacija, odlaganje.

1. УВОД

Добро познавање различитих својста трансформаторских уља важно је како би се осигурало поуздано руковање, кориштење, складиштење, те безопасно одлагање и уништавање отпадних трансформаторских уља. Од самог произвођача се очекује да пружи довољно података, који упућују кориснике о начину примене, одржавању, контроли и могућим ризицима. С обзиром да могу бити загађена полихлорованим бифенилима, једним од најтоксичнијих супстанци по човека и живи свет, третман трансформаторских уља заслужује посебну пажњу. Уређаји пуњени флуидима са PCB, који су у погону, подлежу посебним прописима одржавања, а након употребе спадају у категорију посебног отпада.

2. РАЗРАДА

Трансформаторско уље у трансформаторима представља изолацију, хлађење, помаже при гашењу варнице, раствара гасове који настају при деградацији уља, раствара влагу и гасове из целулозне изолације и атмосфере. Трансформаторско уље може да буде минералног или синтетичко биљног порекла. Развој адитива и стабилизатора омогућио је стабилност и конкурентност биљног уља. Животни циклус трансформаторског уља може се поделити у више фаза: екстракција сирове нафте, производња трансформаторског уља, примена, мониторинг квалитета, сушење, филтрација, регенерација, рерафинација и управљање са отпадним уљем. Најдужа је фаза употребе трансформаторског уља у току које се континуирано испитује његов квалитет. Када квалитет почне да опада неопходни су наведени процеси. Уколико би се адекватно урадили третмани регенерације могла би се готово у потпуности избећи фаза одлагања отпада. Искључењем ове фазе трансформаторско уље постаје отпад који се или спаљује у цементарама или одлаже.[1]

До краја шездесетих година изолацијска уља нису изазивале посебну пажњу заштитара. Међутим, открићем загађења околине светских размера полихлорираним бифенилима (PCB-ом), изолацијске течности изазвале су велику пажњу. Од како је пре двадесет година забрањена употреба PCB за пуњење трансформатора и других електроуређаја, велики напори се улажу за осигуравање погона постојећих уређаја пуњених пираленом, њихову санацију и замену овог еколошки неприхватљивог диелектрика другом нешкодљивом супстанцом.

Полихлоровани бифенили први пут су добијени 1881. године а њихова производња почела је 1929. године и сматра се да је до данас произведено више од милион тона. Због својих атрактивних карактеристика у погледу електричне изолације, отпорности на пожар, топлотну проводност и хемијску стабилност, PCB једињења су коришћена деценијама као синтетички медијум за хлађење и дијелектрички материјал у трансформаторима и кондензаторима.

Материје које садрже PCB налазе примену у затвореним и полуотвореним системима.

У затвореним и полуотвореним системима налазе се PCB уља или PCB флуиди. Ови системи подразумевају потпуно затворену електричну опрему трансформаторе и кондензаторе.

Под затвореним системима се углавном подразумевају они системи који PCB уља примењују као диелектрични флуид.



Слика 1: Животни циклус трансформаторског уља

2.1. Токсиколошке и еколошке карактеристике трансформаторских уља

Токсиколошко-еколошке карактеристике треба да се посебно захтевају уз сваки материјал, дужан их је да их достави произвођач односно добављач и оне су основа за провођење хигијенско-техничких мера заштите.

Основна својства за процену токсиколошког деловања су: утицај на организам приликом гутања, удисања пара, контакта с кожом и очима, изазивање алергија, канцерогеност и мутагеност.

За радни простор важан податак је максимална допуштена концентрација у атмосфери радног простора (МДК). Податак за отровност на темељу којег се материјал квалификује као јако токсичан, токсичан, штетан и нетоксичан је LD50 вредност, а означава смртну дозу (mg супстанце/kg телесне тежине) утврђену за 50% испитаних животиња.

Деловање на околину везано је за примарна својства материјала и продукте његове деградације у нормалном погону, код повишених температура или других могућих утицаја из околног простора. Карактеристике преко којих се оцењује деловање материјала на околину су: притисак паре у зависности од температуре, површински напон, растворљивост у води у води, биоразградивост, биоакумулативност, екотоксичност.

Мера за екотоксичност је LD50, а означава смртну дозу (mg супстанце /l) за 50% испитаних водених организама. За супстанце које имају врло ниску растворљивост у води, као што су течни изолатори, токсичност се одређује код границе растворљивости.

Тестом биоразградивости одређује се могућност разградње материјала помоћу микроорганизама. Течни изолатори спадају у категорију тешко разградљивих материјала. На темељу проширених тестирања могу се сврстати у "делимично разградљиве" или "неразградљиве".

Критеријем биоаккумулативности процењује се могућност нагомилавања супстанци у ланцу исхране. Биоаккумулацијски потенцијал дефинисан је коефицијентом распоеле ($\log P_{ow}$) који показује разлику између растворљивости материјала у масти и води. За биоповећање одлучујућа је брзина излучивања супстанци из организма, која је дефинирана биоконцентрацијским фактором BCF (потенцијалну акумулацију имају супстанце са $BCF > 100$).

У табели 1 су приказана токсиколошка својства најчешће коришћених течних изолатора.

Табела 1. Токсиколошке карактеристике за најчешће коришћене течне изолаторе[3]

Токсиколошка својства	Воскораинирана минерална уља	Силиконска уља	Естри
Уношење гутањем	$LD_{50} > 2g/kg$ није штетно	$LD_{50} > 5g/kg$ није штетно	$LD_{50} > 5g/kg$ није штетно
Контакт с кожом	није класификовано као штетно	$LD_{50} > 2g/kg$ није штетно	$LD_{50} > 2g/kg$ није штетно
Удисање пара	ниска токсичност	опасно за теситране животиње након 15-20 мин.	нема података
Надраживање коже	није класификовано као штетно	не надражује	тестиране животиње не надражује
Надраживање очију	није класификовано као штетно	могућа пролазна упала слузнице	тестиране животиње не надражује
Канцерогеност	зависи од саджаја РАН	нема података	нема података
Мутагеност	није класификовано као штетно	нису нађене смртоносне мутације	Нису нађене мутације

Халогеновани угљоводоници, полихлоровани бифенили који су се некад користили за трансформатре су међу најтоксичнијим супстанцама. На темељу доказаног биолошко штетног деловања на људе и околину њихова производња је забрањена (1972. год. у Јапану, 1976. год. у USA, 1985. год. у Европи). Испред њих су по токсичности само арсен, жива, олово и винил хлорид. Акутни токсичан ефекат се испољава само ако се уноси дуже у организам у количини од 0,1%. Интернационална организација за изучавање канцера сврстава РСВ у 2 Б групу код које је мање вероватан канцерогени ефекат. Међутим, највећи проблем представља биоаккумулативност, улазак у ланац исхране, као и продукти разградње ових једињења, а то су хлор, гасовити хлороводоник, угљен моноксид или једињења из групе диоксина и фурана.

Халогеновани угљоводоници веома су термички стабилни. Тек на температури преко $1000^{\circ}C$ разгарђују се пиролизом. Као резултат потпуне деградације на температури од 2000 до $3000^{\circ}C$ под утицајем електричног лука настаје хлороводонична киселина и угљеник. Утицај на окружње може се дефинисати као хладно и топло загађење. Хладно загађење је неконтролисано испуштање тј. цурење уља чиме се загађује земљиште,

подземне воде и ваздух. До оваквих инцидената долази на месту трансформатора или при његовом транспорту. Топло загађење настаје услед термичке разградње чиме настају веома токсични диоксини (PCDD) и фури (PCDF). Иницијатор за термичку разградњу мора бити квар на трансформатору јер је потребна температура поменуте разградње око 500°C, која даље може довести до паљења и експлозије контаминираног уља. Као што је речено појава електричног лука у трансформатору са температурама преко 1000°C доводи до појаве настанка гасовитог хлороводоника, који повећава притисак и подстиче цурење под притиском и формирања ефекта спреја.

2.2. Примена РСВ-а у трансформаторима

Трансформатори су важне компоненте у различитим типовима електричних затворених кола, од малих сигналних електричних кола до високо-волтажних система за пренос снаге. Физичка величина и облик трансформатора варирају, од величине главице чиоде до величине мањих кућа.

Основну структуру трансформатора чини један или више спиралних калема повезаних међусобно магнетним силама уз помоћ магнетног кола или магнетног језгра. Код већине великих трансформатора цео уређај је испуњен диелектричним флуидом (врло често уљима која садрже РСВ).

Синтетичка РСВ уља се користе на местима где су неопходни трансформатори отпорни на дејство пожара, нпр. у унутрашњости грађевина или нуклеарним постројењима.[2]

Од 1930. године до средине осамдесетих година у објектима са посебним противпожарним захтевима широку примену су нашли трансформатори који као изолациону течност користе пирален. Употреба пиралена као диелектричних и расхладних флуида везана је за три основне предности у односу на минерална уља: велика унутрашња отпорност према пламену, већа диелектрична константа и већа хемијска стабилност. Све до појаве првих еколошких проблема (1975.г.) пираленски трансформатори имали су економску предност (смањени трошкови експлоатације). Пираленски трансформатори су најчешће (око 95%) дистрибутивни трофазни трансформатори са природном циркулацијом течности, нормалне снаге 25 – 800 kV и количином течности од 100 до 700 kg. Постоје и већи трансформатори од 5 MVA и 36 kV као и индустријски трансформатори снаге 5MVA па чак и 100 MVA са масом пиралена од 18 - 80 t по трансформатору, који се користе у хемијској индустрији, рафинеријама, рудницама, метроима итд.

Тамо где нису познати подаци о маси РСВ-а у енергетским трансформаторима и кондензаторима, рачунати су према следећим релацијама:

- за енергетске трансформаторе:

$$m_{PCVt} = (0,28 - 0,35) \times m_t \text{ (kg)},$$

где је m_t = укупна маса трансформатора (kg)



Слика 2. Енергетски трансформатор на мрежи у боксу

2.2.1. Примена у кондензаторима

Кондензатори су уређаји који служе за акумулацију и одржавање електричног пуњења. Главна компонента кондензатора се састоји од електричних кондукционих површина, одвојених диелектричним материјалом, најчешће диелектричним флуидом, који може, а не мора, садржати полихлороване бифениле. Типични кондензатор који садржи РСВ је комплетно затворено и запечаћено метално кућиште, са два електрична проводника или контакта. Цело метално кућиште је углавном испуњено флуидом који садржи полихлороване бифениле.

Постоје два основна (главна) типа кондензатора која користе РСВ уља као пуњење а најчешће су у употреби:

Кондензатори за корекцију фактора снаге – то су велики кондензатори.

Претежно стандардне величине 60x30x15 cm и могу садржати око 1,4 kg 100 посто РСВ флуида. Ови кондензатори су лоцирани углавном у близини трансформатора, често у самим трансформаторским станицама. Потенцијални објекти који садрже кондензаторе су фабрике, канцеларије, школе, болнице, стоваришта и војни објекти и инсталације. Велики кондензатори се најчешће налазе у близини великих произвођача енергије или унутар тих објеката.

Кондензатори за покретање мотора су најчешће мали кондензатори који се користе код једнофазних мотора. У циљу обезбеђења почетне торзије ови кондензатори се могу наћи у апаратима као што су: фенови, машине за прање и сушење веша, моторне пумпе за црпљење воде из бунара, разни типови вентилатора итд.



Слика 3. Кондензатори за корекцију фактора снаге демонтирани и одложени у привремено складиште



Слика 4. Демонтиран кондензатор са називном плочицом произвођача и техничким карактеристикама

2.3. Мере за безбедан рад трансформатора контаминираних РСВ

Доношењем Закона о управљању отпадом (2009) и Закона о потврђивању Стокхолмске конвенције о дуготрајним органским загађујућим супстанцама (2009) настале су нове обавезе за власнике опреме са пираленом или РСВ-ом контаминираним флуидима. Опрема контаминирана у опсегу 50 до 500 ppm може се употребљавати до краја радног века ако је адекватно идентификована и обележена, ако је исправна и не цури. Основне особине које пирален чине непожељним у околини су што није биоразградив (природа га „непрепознаје“ и не може га разградити и елиминисати) и што је биоакумулативан. Опасан карактер пиралена потиче од атома хлора.

Количине РСВ-а којим се може контаминирати трансформаторско уље су изузетно мале. Примера ради у трансформатор снаге 8 MV сипа се 4800 кг уља, а контаминираним се сматра ако се измери садржај пиалена већи од 172 ml.

До контаминације материјала и опреме пираленом могло је доћи током радног века у свакој ситуацији када се долазило у контакт са радним флуидом: доливање, замена, обрада, узорковање уља, поправке, ревизије, ремонти. Опрема произведена пре 1986. године може садржати РСВ јер су до тада фабрике на нашим просторима користиле РСВ за одређене намене па постоји могућност контаминације у процесу производње. Најчешћи начини на које долази до контаминације током експлоатације су замена или обрада уља, доливање уља, поправка или ремонт опреме. Након завршене карактеризације, за опрему

која садржи РСВ потребно је направити план уклањања (за РСВ опрему, концентрација изнад 500 ppm) или даље експлоатације (ако је концентрација РСВ између 50 и 500 ppm). Уколико се користи помоћна опрема за истакање уља из трансформатора (црева, славине и сл.) онда их треба користити једнократно. Опрема која садржи РСВ постаје отпад када изађе из употребе. Након завршетка радног века таква опрема се може привремено складиштити до 24 месеца у специјално прилагођеним складиштима, обезбеђена од цурења и изливања контаминираног флуида у околину.

Поступци којима се спречава контаминација радне, односно животне средине токсичним трансформаторским уљем су:

- ❖ обележити трансформатор за који се сумња да је контаминиран
- ❖ обезбедити трансформатор од цурења
- ❖ тромесечно прегледати опрему и околну земљиште, а годишње погонску исправност уређаја
- ❖ по прописаној динамици испитивати хемијску и физичку исправност уља
- ❖ водити рачуна о степену оптерећења
- ❖ направити план замене контаминираних опрема
- ❖ о свему претходно наведеном водити прецизну евиденцију

Мере за спречавање изливања уља трансформатора, односно разливања по околном земљишту, изводе се тако што се испод трансформатора изграде каде испуњене шљунком и спојене уљном канализацијом са непропусном јамом за прихват истеклог уља, запремине 25 m³. У случају истицања уља јама за уље је довољна да прими сву количину уља из трансформатора. Када трансформатора је испуњена шљунком гранулације 30÷60mm. Уколико се изливено уље запали шљунчани филтер спречава ширење пожара, а угашено уље продире до дна каде. Пожари на трансформатору су због примене савремених заштитних уређаја такорећи искључени.

Кад опрема контаминирана РСВ достигне крај радног века потрено је извршити замену дотрајале јединице. У ту сврху развијен је велики број метода које се деле на

- ❖ деструктивне и
- ❖ недеструктивне технологије уклањања

Најраспрострањеније технологије за уништавање/деконтаминацију РСВ су:

- ❖ Спаљивање на високим температурама чиме се постиже се ефикасност од 99%. Метода је веома раширена и потпуно прилагођена захтевима очувања човекове околине.
- ❖ Деконтаминација екстракцијом у аутоклавима, врши се коришћењем растварача који екстрахују РСВ из контаминираног материјала. На овај начин могућа је деконтаминација металних делова трансформатора и њихова рациклажа, док се уље, керамички делови и целуозна изолација спаљују, што је и главна предност ове технологије.
- ❖ □Плазма технологија - омогућује постизање изузетно високих температура до 10 000⁰С, која осигурава потпуну разградњу РСВ, без формирања летећег пепела. Продукти овакве разградње су неутрални и једноставни молекули: метан, хлороводоник, водоник и азот.
- ❖ □Дехлоринација - базирана је на реакцијама хлора са органски везаним алкалним металом или оксидом односно- хидроксидом алкалног метала, при чему се сва количина хлора конвертује у неорганске соли које се од органске фазе могу уклонити филтрацијом, а емисија токсичних материја нема. Процес се одиграва у инертној атмосфери и могуће је спровести га и на оперативним трансформаторима на терену и економски је прихватљив.
- ❖ □Хемијска редукција гасом (GPCR, енг. Gas-Phase Chemical reduction) процес се заснива на термохемијској реакцији водоника са РСВ, при чему настају метан

(гориво) и хлороводоник. Бенефити ове технологије су у комплетној деструкцији свих хлорованих молекула, низак степен емисија токсичних материја, али захтева велика стационарна постојења (off-site) и коришћење водоника.[1]

У случајевма када је опрема у добром погонском стању, а присутна концентрација РСВ у уљу ниска (испод 250 ppm) па није дошло до значајније контаминације чврстих елемената опреме се као оптималан препоручује процес хемијске деконтаминације (дехлоринације) на терену, чиме се задржава постојећа опрема, изолациони флуид се деконтаминира и сви елементи се испирају. Одлука о избору технологије се донети уз анализу сваког појединачног случаја.

2.4. Коришћење и одлање трансформаторских уља

У току производње и кориштења уљних трансформатора често се рукује изолационим уљима, што укључује транспорт, складиштење, прераду, пуњење трансформатора, поступке с уљем током коришћења трансформатора и поступке с рабљеним уљем. У свакој фази кориштења постоји потенцијална опасност од загађења околине и/или опасност за људе, нарочито у акцидентним случајевима кад долази до повећаног изливања, испаравања и развијања запаљивих продуката. Ради спречавања непожељних последица таквих појава потребна је правовремена контрола, провођење свих потребних мера заштите и одговарајућих санација.

Трансформаторско уље се испоручује у жељезничким и аутоцистернама, бурадима или металним контејнерима, уз обавезну контролу као би се спречило неконтролисано изливање и онечишћавање. Све транспортне посуде морају бити видљиво означене ознаком која садржи назив уља и име произвођача, ознаку према стандарду, број шарже, датум испоруке.

У међународном промету роба, на темељу хемијског састава, материјалима се додјелују ознаке зв. CAS бројеви (увела их је институција "Chemical Abstract Service"). Минерална уља воде се под више CAS бројева.

Складишни простори морају бити у складу с прописима који важе за одговарајуће нафтне производе, тј. морају се осигурати добро проветрени и хладнији простори, у којима температура околине није виша од 50⁰С, и у којима нема потенцијалних извора пожара. Бурад се складишти у затвореном или наткривеном простору тако да нису изложене контаминацији и корозији, а полажу се на дрвене палете (чеп под уљем).

За време претакања уља из цистерне у складишни простор, током прераде уља и приликом пуњења трансформатора, треба водити рачуна о чистоћи контејнера и постројења за прераду уља да се избегне онечишћавање уља. Веома је важно се предузети мере заштите земљишта против неконтролираног изливања трансформаторског уља у радном простору, да кроз пукотине не доспе у канализацију и подземне воде. Потенцијална места онечишћења уљем из трансформатора у нормалном погону представљају бртве вентила, поклопаца, проводних изолатора и остале помоћне опреме. Погонски надзор предвиђа контролу нивоа уља на мерним инструментима и правовремено отклањање места цурења.



Слика5. Пример уређеног складишта зауљеног отпада

2.4.1. Одлагање материјала са РСВ-ом

Безбедно складиштење опасних материја контаминираних полихлорованим бифенилима представља једну од бројних могућности коначног одлагања.

РСВ или РСВ загађени материјали и РСВ уља као ни опрема не могу бити третирани или ускладиштени без:

- а) минимизација ризика на околину за време транспорта
- б) спречавања пропуштања и просипања у складишном објекту
- в) обезбеђивања одржавања и чувања свих отпадних опасних материја до момента коначног третмана или одлагања.

У Србији не постоје постројења за прераду опасног отпада, а тиме и постројења за третман РСВ отпада, те је безбедно складиштење оваквих материја једино решење за привремену контролу оваквих отпадака, а и по европским прописима ово се третира као привремена мера до избора коначне методе третмана.

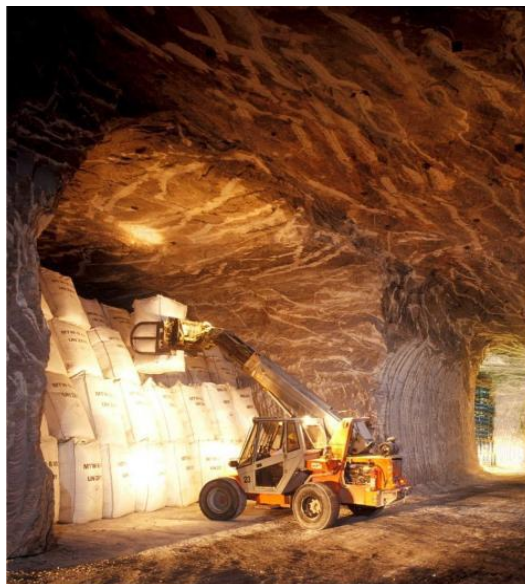
Избор локације, конструкција и рад складишта РСВ мора бити уређен у складу са државним и техничким прописима уз примену максималних мера заштите здравља људи и околине.

Транспорт РСВ материја до складишта мора се урадити најбрже могуће после сакупљања отпада или демонтаже загађене опреме. Између времена генерисања и његовог смештаја у складиште потребно је спровести целу процедуру имајући у виду све потребне мере заштите.

Складиште треба да буде тако пројектовано са свим потребним мерама неопходним да обезбеди да евентуално ослобођена опасна материја са РСВ-ом не загади животну околину.

Све препоруке предвиђају да се РСВ складишти у затвореним складиштима. Међутим, ако не постоје услови да се направи овај тип складишта, при изградњи отворених складишта треба обезбедити да контејнери који садрже РСВ отпад и сва опрема буду водоотпорни и да се обезбеди дренажни систем за одвођења атмосферских падавина које би могле бити загађене РСВ-ом у посебан систем за пречишћавање.[4]

Честа пракса је да се ситнији делови РСВ опреме, укључујући и кондензаторе, пошто се прво из њих одлије РСВ течност, трајно одлажу најчешће у напуштене руднике соли. Ову праксу примењују земље које имају погодне локације за трајно одлагање РСВ материјала, као на слици 9.



Слика 9. Трајно одлагање ситнијих делова РСВ опреме у напуштеним рудницима соли у Немачкој (преузета слика са сајта)

2.5. Мере заштите при раду са РСВ-ом

Сви запослени који на било који начин долазе у контакт са РСВ-ом морају на првом месту бити обучени за рад са овим материјама, правилно поступање са њима уз повећану опрезност, упознати са свим штетностима и опасностима које ове материје проузрокују. У погледу здравствених критеријума овај посао могу обављати само потпуно здраве особе, што се проверава лекарским прегледом.

Сваки запослени мора добити следећу заштитну опрему:[5]

- маску - заштита за дисање
- заштиту за очи
- заштитно одело
- заштитне рукавице
- навлака за обућу.



Слика 10. Примена заштитне опреме при раду са РСВ-ом

2.6. Законска регулатива управљања трансформаторским уљима

2.6.1. Законом о поступању са отпадним материјама (Сл. гласник РС бр. 25/96)

Трансформаторско уље се третира као опасна материја .

Извод из Члана 11:

Секундарни отпадни материјали се скупљају, сортирају, пакују и чувају под условима и на начин који обезбеђује одржавање квалитета ових секундарних отпадних сировина као и заштиту природне средине.[6]

2.6.2 Правилником о начину поступања са отпаcima који имају својства опасних материја

(Сл. гласник РС бр. 12/95)

Део Прилога бр.1:

Отпадне материје и предмети који садрже или су загађени полихлорисаним бифенилима (PCBs) или полихлорисаним терфенилима (PCBs) и/или полибромованим бифенилима (PBBs) спадају у категорију опасних материја које се контролишу .[7]

3.ЗАКЉУЧАК

Проблем контаминације минералних уља пираленима (PCB-ма) је јш увек елативно мало познат проблем. До контаминације је могло доћи нехотично, токоме експлоатације или у процесу производње. На основу напред изнетог, може се претпоставити колика је распрострањеност PCB-а с обзиром на њихову јако широку примену. Практично је врло тешко сагледати распрострањеност ове материје нарочито код нас, без једног свеобухватног подухвата у који би биле укључене све структуре, од најширих слојева друштва до надлежних министарстава, како би се на првом месту сагледале количине ове материје и њена распрострањеност, а потом и решења која би задовољила нормативе који гарантују нормалну и здраву животну средину. Неопходно је што шири круг запослених упознати са материјама које се воде као опасне материје и опасан отпад. То подразумева едукацију о опасностима које ове материје проузрокују, мерама у случају контакта са њима, као и у акцидентним ситуацијама. Запосленима који долазе у контакт са опасним материјама и отпадом морају имати лични заштитну опрему и проћи кроз курс адекватне обуке.

4.ЛИТЕРАТУРА

1. К.Ђорђевић. М. Војновић Милорадов, С.Соколовић: Животни циклус трансформаторских уља, Хемијска индустрија 62(1) 2008 pp. 37- 46
2. С. Теслић и други: Минерална трансформаторска уља контаминирана пираленом од идентификације до решавања проблема
3. Б.Мисулин-Кончар: Еколошкиаспекат коришћења трансформаторских уља:Хрватски комитет Међународне конференције, за велике електричне системе, четврто саветовање, Цавтат,17-21 pp.21-27 октобар1999
4. Христина Стевановић Чарапина и други : Технички приручник за поступање са материјама загађеним полихлорованим бифенилима (РСВ), Министарство за заштиту животне средине, Београд 2003
5. Закон о заштити, Службени гласник РС 135/2004 i 36/2009
6. Законом о поступању са отпадним материјама Службени гласник РС бр25/96
7. Правилником о начину поступања са отпацама који имају својства опасних материја Службени гласник РС бр12/95



COLORS IN GRAPHIC INDUSTRY AND THEIR IMPACT ON THE ENVIRONMENT

BOJE U GRAFIČKOJ INDUSTRIJI I NJIHOV UTICAJ NA ŽIVOTNU SREDINU

Branko Savić¹, Božo Ilić², Anita Petrović³

¹ *The Higher Education Technical School of Professional Studies in Novi Sad, Serbia.*

² *Technical School Center, Zvornik*

³ *The Higher Education Technical School of Professional Studies in Novi Sad, Serbia.*

¹ *Visoka tehnička škola strukovnih studija, Novi Sad*

² *Tehnički školski centar, Zvornik*

³ *Visoka tehnička škola strukovnih studija, Novi Sad*

Abstract

Colours used in the printing industry and the printing process can be very harmful to the health of employees. Fumes that appear in the press, due to the working and living environment, and are therefore detrimental to all employees in the printing and the environment. Different printing techniques using different colors, or colors that are in their composition more or less harmful. Of course the technology is evolving and that in certain techniques of printing, paints that contain ingredients harmful to the health of employees and the environment can be replaced with less harmful paints. This is exactly the aim, to point out which colors contain harmful ingredients and how they affect the health of employees and the environment. Also, seek the answer is it is possible and how to neutralize or replaced to their damaging effects on the employees and the environment decreased.

Key words: printing, color printing industry, environment.

Izvod

Boje koje se koriste u grafičkoj industriji, odnosno u procesu štampe, mogu biti veoma štetne po zdravlje zaposlenih. Isparenja koja se pojavljuju u procesu štampe, dospevaju u radnu i životnu okolinu, pa su otuda štetna po sve zaposlene u štampariji i životnu okolinu. Različite tehnike štampe koriste različite boje, odnosno boje koje su po svom sastavu manje ili više štetne. Naravno da se tehnologija razvija i da je u određenim tehnikama štampe, boje koje u sebi sadrže sastojke štetne po zdravlje zaposlenih i životnu okolinu, moguće zameniti sa manje štetnim bojama. Upravo je to i cilj rada, da se ukaže na to koje boje u sebi sadrže štetne sastojke i kako oni utiču na zdravlje zaposlenih i životnu okolinu. Takođe, traži se odgovor da li ih je moguće i kako neutralisati ili zameniti kako bi se njihovo štetno dejstvo na zaposlene i životnu sredinu smanjilo.

Ključne reči: grafička industrija, boje u grafičkoj industriji, životna sredina.

1. UVOD

Da bi se dobio neki grafički proizvod, neophodno je koristiti boje kojima će se on odštampati. Boje najčešće sadrže hemijske materije koje štete zdravlju zaposlenih, a mogu i ostaviti dugotrajne posledice na životnu sredinu jer sadrže isparljiva organska jedinjenja (VOC – Volatile Organic Compounds). Boje su po svom sastavu veoma komplikovane i sastoje se iz:

- pigmenata ili bojila,
- punila (pomoćnog pigmenta),
- veziva (izradjena na bazi smola i mineralnih i vegetativnih ulja),
- smola,
- isparivača (isparljive organske tečnosti) ili vode,
- voskova
- sušila (sikativa)
- različitih dodataka (aditiva...)

Optimalnom kombinacijom, navedenih komponenata dobijaju se boje koje su svojim sastavom te fizičkim i hemijskim osobinama prikladne za štampu određenom tehnikom na odabranu podlogu uz poznatu brzinu štampe. Pogodnost boje za štampu s obzirom na tehniku štampe, konstrukciju i brzinu štamparske mašine, vrstu štamparske forme, kvalitetu štamparske podloge te ostalih faktora u procesu štampe, zavisna je od svojstva boje. Neka od važnijih svojstava su: konzistencija, viskoznost, ljepljivost, tečljivost, isparljivost, sušivost, pokritnost i izdašnost.

U literaturi [1] se mogu naći podaci da pojedina isparljiva jedinjenja mogu biti uzročnici raznih bolesti kao što su kancer i mutagene promene pri reprodukciji. Isparljiva organska jedinjenja su prisutna kod svih tehnika štampe.

U nastavku rada biće prikazano koje su to štetnosti koje se pojavljuju u štamparskim bojama i to u kojim tehnikama štampe. Rad se bazira na mogućnostima zamene određenih štamparskih boja koje u sebi sadrže toksične komponente manje štetnim ili biorazgradljivim. Upravo je to i cilj rada, da se ukaže na to koje boje u sebi sadrže štetne sastojke i kako oni utiču na zdravlje zaposlenih i životnu okolinu.

2. ŠTETNE MATERIJU U SASTAVU BOJA PREMA TEHNIKAMA ŠTAMPE

Grafičke boje i lakovi dele se u sedam osnovnih grupa.

1. Boje za visoku štampu.
2. Boje za ravnu štampu.
3. Boje za duboku štampu.
4. Boje za propusnu štampu.
5. Boje za flexsoštampu.
6. Metalne boje.
7. Ultravioletne boje.
8. Grafički lakovi.

Boje za visoku štampu štampaju se sa ispupčenih štamparskih površina. Ove boje sastoje se od pigmenata disperziranih u vezivima od sintetičkih smola otopljenim u vegetabilnim uljima. Obično suše oksipolimerizacijom. Ove boje su duge i imaju relativno veliku ljepljivost. U reološkim terminima može se reći da imaju srednje plastični viskozitet i relativno nisku granicu tečenja.

Offsetne boje otiskuju se sa ravne površine. Spadaju u duge boje sa velikom lepljivosti. Boje imaju visoku granicu tečenja. Pigmenti i veziva za offsetne boje moraju biti otporni prema vodi.

Boje za duboku štampu otiskuju se iz udubljenih štamparskih površina. Boje imaju kratak put od bojanika do otiska. Sušenje se bazira na penetraciji boje i isparavanju isparivača. Otisnute na neupijajuće štamparske podloge suše isključivo isparavanjem. Ove boje su malog viskoziteta odnosno tečne, retke. Pigmenti za ove boje su malih specifičnih težina a disperzirani u retkim vezivima (smola i razređivač).

Boje za sitoštampu otiskuju se na štamparsku podlogu protiskivanjem kroz otvore na mrežici koja je štamparska forma. Ove boje suše oksipolimerizacijom i polimerizacijom te isparavanjem isparivača.

Boje za flexsotisak otiskuju se sa štamparske forme koja je pripremljena kao za visoku štampu a obojenje štamparskih elemenata vrši se rasterskim valjkom sa retkim bojama kao u dubokoj štampi.

Na zdravlje radnika najviše utiču i isparljiva jedinjenja iz štamparskih boja.

Boje mogu biti:

- na bazi rastvarača,
- na vodenoj bazi,
- ultraljubičaste boje.

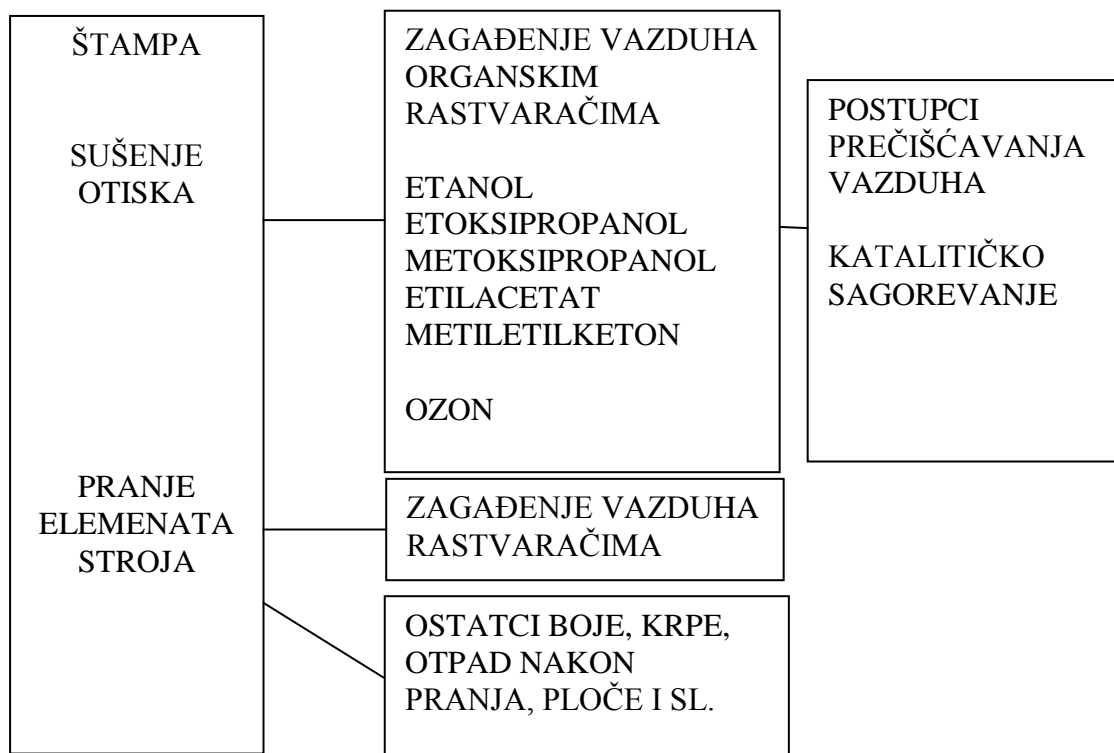
Najveći negativni uticaj grafičkih boja po okolinu ima sadržaj rastvarača u boji (etilbenzen, etilenglikol, glikoletri, toluen). Boje na bazi alkohola sadrže različite rastvarače koji su glavni izvori zagađenja. Kod boja rastvorljivih u organskim rastvaračima, u zavisnosti od pigmenta koji se koristi, upotrebljavaju se razni organski rastvarači. Oni se uglavnom baziraju na alkoholnim jedinjenjima.

Boje na bazi organskog rastvarača sadrže pigmente, smolu, organski rastvarač i aditive. Boja se suši isparavanjem organskog rastvarača uz dovođenje vazduha u komori za sušenje. Na štamparskoj podlozi ostaje boja u čvrstom agregatnom stanju. Vezivo je sastavni deo boje, raspršava čestice pigmenta u organskom rastvaraču i omogućava transfer pigmenta na štamparsku podlogu. Vezivo sadrži smolu koja uz dodatak aditiva modifikuje reološke karakteristike boje. Najčešće se koriste aditivi kao što su plastifikatori, vosak ili čestice. Rastvarač je medijum koji omogućava transfer pigmenta na štamparsku podlogu, i inicira brzo sušenje boje. Moguće je regulisati brzinu sušenja pri većim brzinama štampanja, otisci su visokog kvaliteta štampe i otporni su na različite klimatske uslove. Nedostaci korišćenja boja ove vrste su u definisanju strogih uslova rada, opasnost od požara i emisije organskih rastvarača, VOC. [2]

Kada se boja na bazi rastvarača nanese na podlogu, ona prelazi iz tečnog u čvrsto stanje zahvaljujući isparavanju rastvarača. Zagrevanje nanese vlažne boje ubrzava proces njenog sušenja, pa se zato za sušenje koriste uređaji koji duvaju topli vazduh. Kada sav rastvarač ispari iz boje, dobija se suvi, čvrsti sloj boje. Ako se boja sastoji od 70% rastvarača, tada 70% boje koja je prvobitno naneta na podlogu, ispari. Na taj način, na podlozi ostaje samo 30% početne naslage boje, u vidu suvog filma.

Različiti rastvarači poseduju različite tačke paljenja. Mogu se klasifikovati u nekoliko grupa: ketoni, etri, estri, alkoholi, alkohol-etri, ugljovodinicima, hlorovani ugljovodinicima, nitroparafini, furfural i njegovi derivati, terpeni i hidrogenovani proizvodi nafte. Za proizvodnju grafičkih boja od ketona, najvažniji je aceton, koji se lako meša sa većinom organskih rastvarača, lako rastvara ulja, većinu smola, celulozne estere i može da se koristi kao agens za mešanje i homogenizovanje rastvarača koji su međusobno nemešivi. Ketoni se koriste kod grafičkih boja kod kojih je potrebno brzo sušenje. Alkoholi su našli primenu kod fleksografskih boja, brzo sušivih lakova i kao rastvarači sintetskih smola. Etil alkohol, brzo-isparavajući rastvarač, koji se koristi sa drugim rastvaračima za nitrocelulozu.

Međutim, štampanje bojama na bazi ulja ili alkohola zbog lake isparljivosti ubrzava proces štampe, produžava korišćenje štamparske forme i poboljšava prenos boje na podlogu u odnosu na alternativne boje. Drugi tip opasnih materija u boji je sadržaj metala. Do sredine sedamdesetih godina 20-og veka većina proizvedenih boja sadržale su metale, čije su granične vrednosti izloženosti danas propisane zakonom. Prodavci boja imaju odgovornost da ukažu na toksičnost boja koje prodaju. Na slici 1 prikazan je proces zagađenja životne sredine u procesu štampe.



Slika 1: Šema izvora zagađenja životne sredine u procesu štampe

U sledećoj tabeli prikazan je spisak isparljivih polutanata procesa štampe sa MDK vrednostima.

Tabela 1: Zagađujuće supstance u procesu štampe

TEHNIKA ŠTAMPE	GRAFIČKI MATERIJALI	POLUTANTI	MDK [PPM]	TOKSIČNO DELOVANJE	KLASA OPASNOSTI
OFSET ŠTAMPA	Boje	ugljovodonici		1	A III
DUBOKA ŠTAMPA	Boja	toulen	400	1,2	A I
VISOKA ŠTAMPA	Boja	ugljovodonici			A III
FLEKSO ŠTAMPA	Boje	etanol	1000	0	B
		etoksipropanol		1	B
		metoksipropanol	100	1	B
		etilacetat	200	1	A I
		metiletilketon	200	1	A I
		metoksipropilacetat	50	1	A II
		izopropilacetat	200	1	A I
SITO ŠTAMPA	Boje na bazi isparivača	nafta		2	A II
		ksilen	100	2	A II
		benzilalkohol		1	A III
		diacetonalkohol		1	
		1-metoksipropanol-2	50	1	I
		butilacetat	100	1	
		butiniesterglikolne			I
		kiseline	950	1	A II
		1-metoksipropilacetat	50	1	A III
		cikloheksanon	50	1	A II
		butiglikol	50	1	
		dipropiglikol	50	1	
		testbemin	50	2	A II

3. REŠAVANJE PROBLEMA ŠTETNOG UTICAJA BOJA

Štampanje bojama na bazi ulja ili alkohola zbog lake isparljivosti ubrzava proces štampe, produžava korišćenje štamparske forme i poboljšava prenos boje na podlogu u odnosu na alternativne boje. Boje na bazi vode imaju slabije mehaničke karakteristike od boja na bazi isparivača. Postojanost otiska je slična kod oba tipa boja, kao i vizuelni doživljaj slike. Zagađenje vazduha i rizik od požara, znatno su manje kod boja na bazi vode. Odnos karakteristika boja na bazi vode i boja na bazi isparivača prikazan je u sledećoj tabeli.

Tabela 2: Uporedni prikaz određenih svojstava boja na bazi vode i organskih rastvarača

SVOJSTVO	BOJE NA BAZI VODE	BOJE NA BAZI ISPARIVAČA
Mehaničke karakteristike	0 do +	++
Kvašenje štamparskog materijala	0 do +	++
Dimenzionalna stabilnost	0	++
Postupak sušenja	0	++
Postojanost otiska	+ do ++	++
Vizuelni doživljaj slike	+	++
Neutralnost mirisa i ukusa	++	-
Rizik od požara	++	--
Zagađenje vazduha	++	-
Zagađenje otpadnih voda	0	--
Ušteda resursa	+	0
LEGENDA	0-neutralno, + pozitivno, - negativno	

U tradicionalnoj boji nivo VOC može da varira od 20-30%. Korišćenjem boje na bazi soje, ovaj procenat može se svesti na nivo 5-20%, što je posebno vredno pažnje u velikim, dugoročnim poslovima. [3] Pored prednosti koje proizilaze iz snižavanja nivoa VOC-a. Kao i sve biljke soja kroz proces fotosinteze smanjuje količinu CO₂, a time povoljno utiče na ublažavanje efekata "staklene bašte".

Ograničavajući faktor veće primene boje na bazi soje je njena cena, koje su neznatno veće nego za tradicionalne boje na bazi nafte i to čak za 25 %. Ovi dodatni troškovi nastaju iz novih proizvodnih postupaka i postrojenja koji moraju biti projektovana i dodatno poboljšana kako bi se obezbedio kvalitet boja. Međutim, povoljan učinak na životnu sredinu od upotrebe boja na bazi soje daleko nadmašuju dodatne troškove.

Štampane podloge na kojima je štampano sa prirodnim bojama uspešno se mogu reciklirati. Kada se organske boje koriste tokom štampanja proizvoda, oni se lakše mogu reciklirati i boja odvojiti kroz više prirodnih metoda. Na taj način smanjuje se isparavanje štetnih VOC u atmosferu. Kada se koriste tradicionalne boje i u fazi raspada, postoji dodatni rizik za zemljište i vodu od apsorpcije hemikalija iz boja. Kod korišćenja boja na bazi soje, otpad se može razložiti bez opasnosti po životnu sredinu.

4. ZAKLJUČCI

Na osnovu iznetog, uočljivo je da boje koje se koriste u procesu štampe u sebi sadrže veliki broj toksičnih hemijskih supstanci. Poznato je da ove supstance u pojedinim fazama dobijanja grafičkog proizvod, mogu biti veoma štetne po zdravlje zaposlenih i okolinu. U zavisnosti od tehnike štampe, koriste se i različite boje, koje mogu biti manje ili više štetne. Moguće je naći rešenje za neutralizaciju illi zamenu štetnih sastojaka u bojama. Naime, postoje boje na bazi vode, kod kojih je udeo hemijskih supstanci nizak. Tendencija je razvoja i boja na bazi soje, koje su takoreći ekološke. Problem se javlja u procesu štampe jer se nivo razvoja ovih boja, nije pokazao dovoljno dobar za visok kvalitet otiska. Poštujući sve ekološke prednosti prirodnih boja, a radeći na popravljjanju kvaliteta otiska, boje na prirodnoj bazi sve više će se koristiti.

LITERATURA

- [1] Martinović I.: Emisija izopropil alkohola iz ofset tabačne štampe, FTN, Novi Sad, 2009.
- [2] "VOC - Volatile Organic Compounds." US Ink. 2007. 1 April 2007.
<http://www.usink.com/tech_vocs.html>.
- [3] "Volatile organic compound." Wikipedia: The Free Encyclopedia. 28 March 2007. 1 April 2007. http://en.wikipedia.org/wiki/Volatile_Organic_Compounds.



DERIVATIZATION AND DETERMINATION OF SOME ESSENTIAL AMINO ACIDS IN PEPTIDE

DERIVATIZACIJA I OPREDELUVANJE NA NEKOI ESENCIJALNI AMINOKISELINI VO PEPTID

Valentina Pavlova¹

¹University St. Clement of Ohrid-Bitola, Faculty of Technology and Technical Sciences-Veles
Petre Prlichkov 42, 1400 Veles, R. Macedonia,

¹Univerzitet Sv. Kliment Ohridski-Bitola, Tehnološko-tehnički fakultet-Veles
Petre Prlichkov 42, 1400 Veles, R. Makedonija,
valentina.pavlova@uklo.edu.mk

Abstract

Derivatization techniques are used often in chemical analysis to increase sensitivity in chromatographic determination. Derivatization might be done before, in and after the column. In this paper derivatization procedure of some essential amino acids using L-FDVA (N^2 -(5-fluoro-2,4-dinitrophenyl)-L-valine amide), such as derivatization reagent are developed. Derivates of amino acids in synthetic peptide are analyzed by gradient HPLC (High Performance Liquid Chromatography) method. The validation of the method that included calibration curves, reproducibility, accuracy and precision is performed. The developed and validated derivatization procedure may have great application in medicine, but also and in biochemistry for qualitative and quantitative determination of essential amino acids.

Key words: derivatization, amino acids, HPLC method

Izvod

Derivatizacionite tehniki često se upotrebuvaat vo hemiskite analizi za zgolemuvanje na osetlivosta pri hromatografskoto opredeluvanje. Derivatizacijata može da se izvrši pred, vo i posle kolonata.

Vo ovoj trud razviena e derivatizaciona postapka na neкои esencijalni aminokiselini, so pred-kolonski metod, primenuvajći L-FDVA (N^2 -(5-fluoro-2,4-dinitrophenyl)-L-valine amide) kako reagens za derivatizacija. So primena na gradienten HPLC (High Performance Liquid Chromatography) metod, derivatite na aminokiselite se analiziraat vo sintetički peptid. Izvršena e validacija na metodot koja vkučuva opredeluvanje na ravenki na linearna zavisnost, reproducibilnost, točnost i preciznost.

Razvienata i validirana derivatizaciona postapka može da najde golema primena vo medicinata, no i vo biohemijata pri kvalitativno i kvantitativno opredeluvanje na esencijalnite aminokiselini.

Ključne riječi: derivatizacija, aminokiselini, HPLC metod

1. БОБЕД

Дериватизацијата како приоритет на хроматографските анализи може да се користи од бројни причини при подготовка на примерокот. Во течно хроматографските анализи, UV хромофорите и флуорофорите често се внесуваат во самата молекула за да ја зголемат нивната UV апсорпција и флуоресценција, со што се зголемува осетливоста на определувањето. Дериватизацијата може да се изврши пред, во и после колоната, а хроматографското раздвојување значително е олеснето со примена на дериватизација извршена со пред-колони метод [1].

Синтезата на пептиди, претставува важен аспект за истражување во биохемија и суштински дел од биотехнологија. Таа најавува нова ера во утврдување на структурата на пептиди и протеини, во област на имунологија и производство на пептидни хормони, вакцини и друго. За овој процес е потребно високо специјализирана група на реагенси. Едната аминокиселина се заштитува кај својата карбоксилна група, со реагенс R_C оставајќи ја аминокиселината на располагање за формирање на пептидна врска. Втората аминокиселина се заштитува кај аминокиселината со реагенс, R_N оставајќи ја карбоксилната група на располагање за формирање на пептидна врска. Токму затоа, за да се изврши синтеза на пептид што има специфична низа, потребно е да се изврши модификација на аминокиселините.

Линеарната, последователна подреденост на аминокиселинските остатоци во пептидот се нарекува примарна структура на пептидот. Утврдувањето на примарната структура на пептидот опфаќа: определување на молекулската маса, квалитативна и квантитативна хемиска анализа и секвенција на аминокиселините [2-4].

Во овој труд е опишан начинот на дериватизација на аминокиселини користени за добивање на синтетички пептиди. Како дериватизационо средство е употребен *L*-FDVA (N^2 -(5-флуоро-2,4-динитрофенил)-*L*-валин амид). Како метода за определување на дериватизирани аминокиселини е употребена високоефикасната течна хроматографија (HPLC).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

При овие истражувања користени се единаесет аминокиселини (AA), прикажани со кодон со една и три букви:

- | | |
|---------------|------------------------------------|
| 1. E => Glu; | Глутаминска киселина, $C_5H_7NO_3$ |
| 2. G => Gly; | Глицин, C_2H_3NO |
| 3. D => Asp; | Аспаргинска киселина, $C_4H_5NO_3$ |
| 4. T => Thr; | Треонин, $C_4H_7NO_2$ |
| 5. A => Ala; | Аланин, C_3H_5NO |
| 6. L => Leu; | Леуцин, $C_6H_{11}NO$ |
| 7. K => Lys; | Лизин, $C_6H_{12}N_2O$ |
| 8. V => Val; | Валин, C_5H_9NO |
| 9. P => Pro; | Пролин, C_5H_7NO |
| 10. Q => Gln; | Глутамин, $C_5H_8N_2O_2$ |
| 11. S => Ser; | Серин, $C_3H_5NO_2$ |

Основниот и работниот раствор од секоја аминокиселина индивидуално се подготвуваат и се чуваат во ладилник. Реагенсот за дериватизација *L*-FDVA (N^2 -(5-флуоро-2,4-динитрофенил)-*L*-валин амид), со концентрација од 37,6 mmol/L во ацетон, се подготвува секојдневно.

2.1. Дериватизација на аминокиселини

Аминокиселините се дериватизираат со мешање на: 10 μL раствор од аминокиселина со концентрација од 100 nmol/ μL во 20 % ацетонитрил, 20 μL 1 mol/L NaHCO_3 и 40 μL вода заедно со 82,5 μL *L*-FDVA (N^2 -(5-флуоро-2,4-динитрофенил)-*L*-валин амид). Реагенсот за дериватизација со концентрација од 37,6 mmol/L во ацетон, треба да биде свежо подготвен. Добиената смеса се загрева 90 минути, на температура од 40 $^{\circ}\text{C}$.

Примената на дериватизационата постапка е изведена и на три синтетички добиени пептиди, чија шифра, редослед на аминокиселини и релативна молекулска маса (M_r) се дадени во табела 1.

Табела 1. Примарна структура и M_r на синтетички добиени пептиди.

Шифра	редослед на аминокиселини	$M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
A73 A1	EGDTDAGLKDVTAPLVDE	1842,8
A73 A3	VTAPLVDEGAPGKQAAAQP	1817,9
A73 A5	DAKSTPTAEDVTAPLVDE	1856,9

2.2. Реверзно-фазна хроматографија

Дериватизираниите аминокиселини се сепарирани со HPLC – gold систем кој што е снабден со 125 NM градиентна пумпа, 169 NM фотодиоди надополнети со детектор и 508 со автоматизиран земач на примерок (автосемплер).

За хроматографско определување на испитуваните аналити се користи Aqua® C-18 колона (150mm x 20 mm, со големина на честици од 3 μm). Брзината на протокот при анализата е константна и изнесува 0,2 mL/min. Употребени се две мобилни фази и тоа: 0,1% мравска киселина растворена во вода (растворувач А) и ацетонитрил кој содржи 0,1% мравска киселина (растворувач Б). Анализата се врши со градиентен HPLC метод прикажан во табела 2. Вкупното време на анализа изнесува 105 минути. Добиените хроматограми се следат и снимаат на бранова должина од 340 nm.

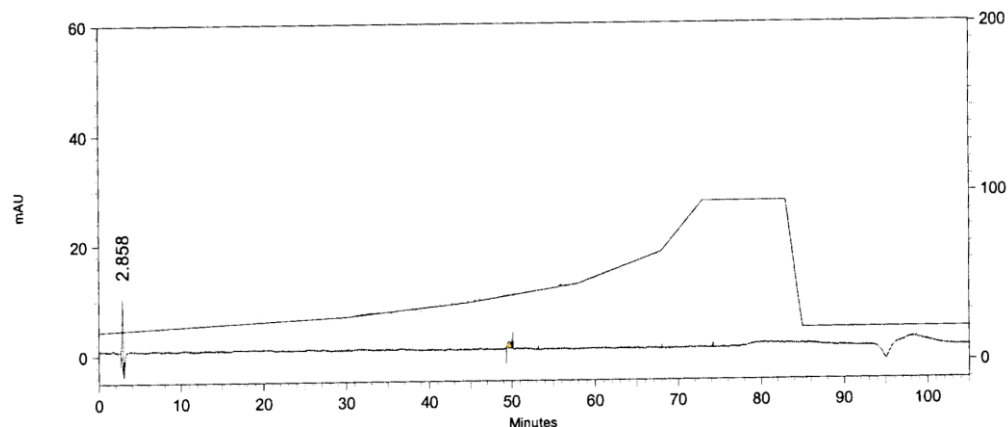
Табела 2. HPLC метод за определување на дериватизирани аминокиселини.

	време (min)	функција	вредност	Време на задржување (min)
1	0.00	% Б	28.00	30.00
2	30.00	% Б	36.00	15.00
3	45.00	% Б	46.50	13.00
4	58.00	% Б	65.00	10.00
5	68.00	% Б	95.00	5.00
6	73.00	% Б	95.00	10.00
7	83.00	% Б	20.00	2.00
8	85.00	% Б	20.00	20.00

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Пред да се започне со анализа, потребно е да се утврди рамна базна линија од инјектираната смеса од растворувач метанол и средство за дериватизација FDVA (сл. 1). Тоа е всушност предуслов дека е извршена рамнотежа на експерименталните параметри.

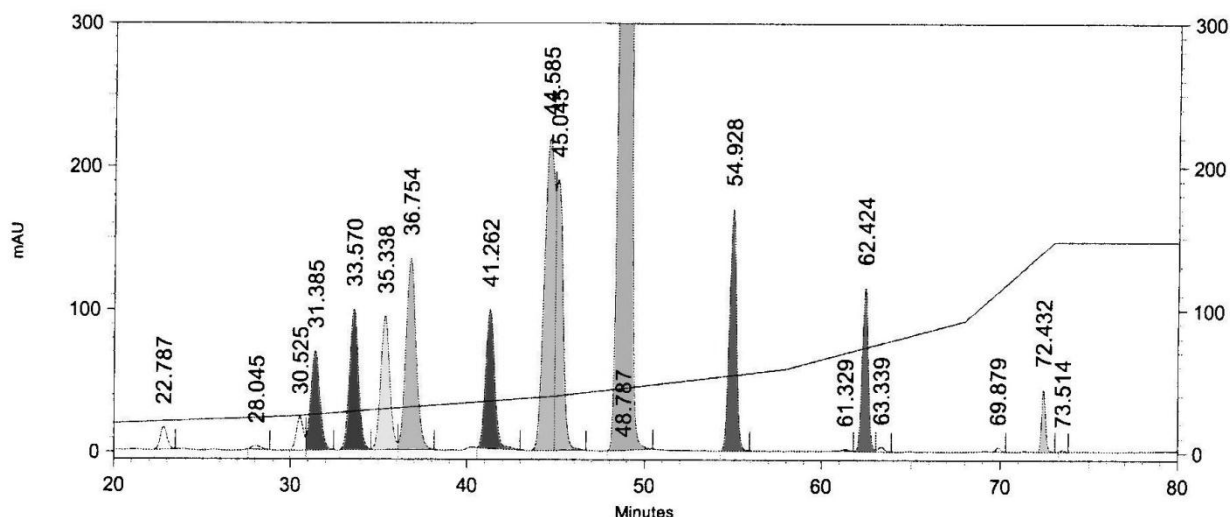
Wellenlänge: 340 nm



Слика 1. Хроматограм добиен при инјектирање на метанол со мала количина од дериватизационо средство.

По воспоставување на рамнотежата, се врши анализа на смесата стандардни раствори од аминокиселините кои ни се од интерес. За таа цел се инјектира 50 μL од пробата, со концентрација од 500 pmol, при проток на мобилна фаза од 0,2 mL/min.

Wellenlänge: 340 nm



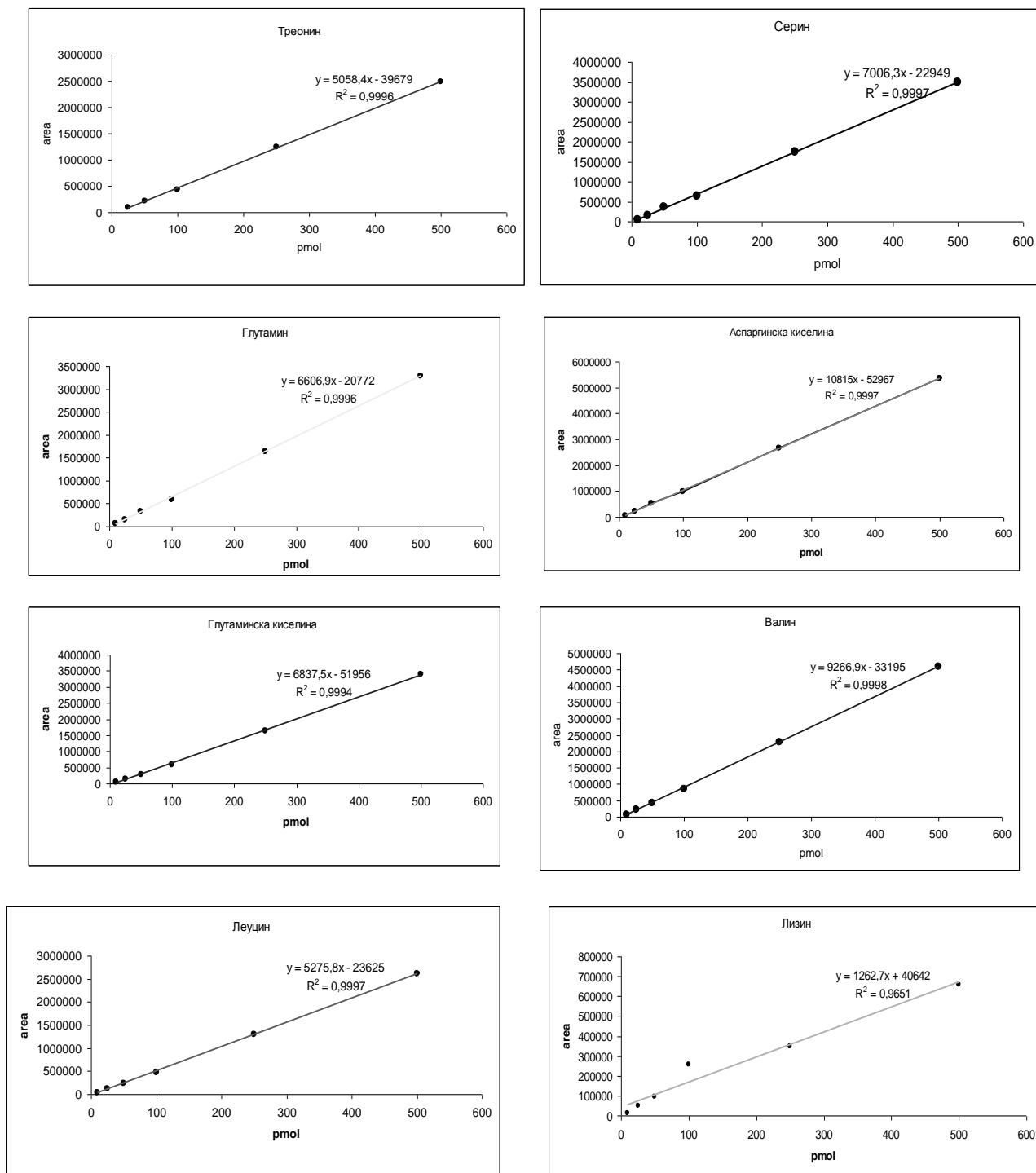
Слика 2. Хроматограм добиен при анализа на смеса од стандардни раствори од аминокиселини со концентрација од 500 pmol.

На слика 2, е прикажани хроматограмот со добиените пикови од аминокиселините детектираат на бранова должина од 340 nm. На околу 31 минута се наоѓа пикот на аминокиселината, треонин. Серинот се детектира во 33 минута. Следи, глутамин и аспаргинска киселина на околу 35 минута и 41 минута, соодветно. Пикови на аминокиселините пролин, аланин и глицин не се целосно разделени, па нивната понатамошна анализа ќе се изведува како збир од трите компоненти на 44-45 минута. Со

ретенционо време од 54 минути се детектира валинот, а пак на околу 62 минута леуцинот. Последна аминокиселина е лизин со време на појавување од 72 минути. Дериватизациониот реагенс FDVA се детектира како еден голем пик на 48-49 минута.

3.1. Линеарна зависност на површина на пик од концентрација на аналит

За да се определи линеарното подрачје на дериватизираниите аминокиселини, извршена е линеарната калибрација во концентрационо подрачје од 10 до 500 pmol, за секоја аминокиселина.



Слика 3. Калибрационен дијаграм на испитуваните аминокиселини во концентрационо подрачје од 10 до 500 pmol.

Графичкиот приказ и равенките на прави се дадени на слика 3, а претставуваат зависност на површината на пикот од дериватизираната аминокиселина како функција од концентрацијата. Вредноста на коефициентот на корелација за сите аминокиселини е поголем од 0,999, што покажува дека постои добра линеарна зависност меѓу површината и концентрацијата на пикот од аналитот.

3.2. Прецизност

Прецизността на методот, тестирана е во текот на еден и на пет последователни дена, со анализа на три серии од смеса на стандардни раствори од аминокиселини, користени за конструкција на калибрационите дијаграми. Тестирани се раствори со концентрации од 50 pmol, 100 pmol и 250 pmol за секоја од компонентите. Интра-дневната прецизност даде вредности за релативната стандардна девијација кои се движат во граници од 1,05 до 3,95 %. За интер-дневната прецизност, вредностите за релативната стандардна девијација се движат во граници од 1,2 до 4,10 %.

Овие податоци покажуваат дека предложениот метод е со голем степен на прецизност и репродуцибилност во текот на една или повеќе анализи.

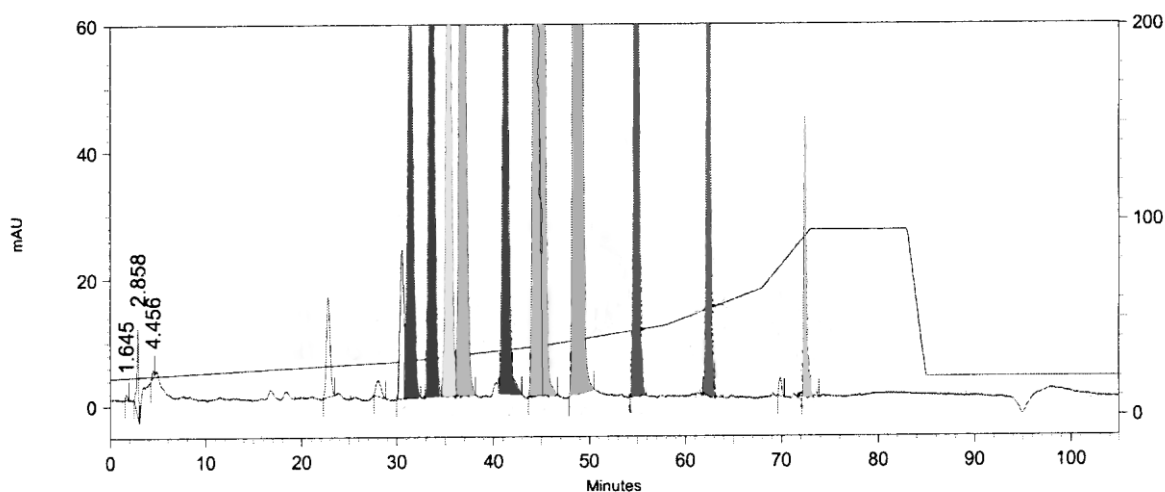
3.3. Точност

Интра-дневната и интер-дневната точност е пресметана со мерење на три серии од смеса од стандардни раствори од аминокиселини, во текот на еден и пет последователни дена. Тестирањето на точноста е извршено со пресметување на вредностите за релативните грешки. Вредностите на трите серии од стандардни раствори се помали од 5,25 % . Ова покажува дека методот е значително точен и со негова примена се добиваат сигурни резултати.

3.4. Примена на хроматографски метод за определување на аминокиселини во пептид

Анализата на реални примероци, синтетички добиените пептиди A73 A1, A73 A3 и A73 A5, се изврши при исти хроматографски услови како и анализата на стандардните раствори.

Wellenlänge: 340 nm



Слика 4. Хроматограм добиен при анализа на синтетички добиен пептид A73 A1 со концентрација од 500 pmol

На сл. 4 е даден приказот од хроматографското определување на пептидот A73 A1 после извршената дериватизација со *L*-FDVA. Како што може да се забележи се појавуваат сите пикови од аминокиселините од кои е изграден соодветниот пептид. После извршените серии на тестирања се дојде со констатација дека, најниската концентрација на синтетички добиениот пептид треба да биде повисока од 5 pmol, за да се добијат мерливи вредности за концентрацијата на сите испитувани аминокиселини.

4. ЗАКЛУЧОК

Со HPLC метод, изведен со примена на:

- сепарација со HPLC – gold систем кој што е снабден со 125 NM градиентна пумпа;
- 169 NM фотодиоди надополнети со детектор;
- автоматизиран земач на примерок;
- Aqua® C-18 колона (150mm x 20 mm, со големина на честици од 3 µm);
- константна брзина на проток на мобилна фаза од 0,2 mL/min;
- градиентно елуирање со две мобилни фази и тоа: 0,1% мравска киселина растворена во вода (растворувач А) и ацетонитрил кој содржи 0,1% мравска киселина (растворувач Б);
- UV детекција прикажана на 340 nm,

извршено е успешно раздвојување на дериватизирани стандардни раствори на единаесет испитувани аминокиселини.

Извршена е валидација на методот кој вклучува одредување на равенки на линеарна зависност, прецизност и точност. Анализирани се и аминокиселините во три синтетички добиени пептиди, при што се добиени значајни резултати за нивната најмала концентрација при која можат да бидат детектирани со применетиот HPLC метод.

Ваквиот начин на определување на аминокиселините, може да најде голема примена во медицината, но и во биохемијата при анализа на пептиди и протеини.

5. БЛАГОДАРНОСТ

Авторот се заблагодарува на проф. д-р. Ralf Hoffmann, Center for Biotechnology and Biomedicine (BBZ), Leipzig, Germany, во чија лабораторија се извршени истражувањата за овој труд.

6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Analytix-Advances in Analytical Chemistry*, Derivatization reagents, Fluka, **3** (2002) 1-7.
[2] R.H.Garrett, C.M. Grisham, *Biochemistry*, 2nd Edition, Harcourt Brace, Custom Publishers, 1999.
[3] D.L.Nelson, M.M.Cox, *Lehninger Principles Of Biochemistry*, 4th Edition, W.H.Freeman and Company, New York, 2005.
[4] C.K.Mathews, K.E.van Holde, K.G.Ahern, *Biochemistry*, 3rd Edition, Prentice Hall, 1999.



ABSORPTION PROPERTIES OF UTRATHINS MOLECULAR NANO-FILMS APSORPCIONE KARAKTERISTIKE ULTRATANKIH MOLEKULSKIH NANOFILMOVA

Svetlana Pelemiš¹, Dragoljub Lj. Mirjanić², Siniša M. Vučenović³,
Blanka Škipina⁴, Dragana Rodić⁵ and Jovan P. Šetrajčić⁵

¹University of East Sarajevo, Faculty of Tehnology Zvornik, Republic of Srpska – B&H

²University of Banja Luka, Faculty of Medicine, Republic of Srpska – B&H

³University of Banja Luka, Faculty of Sciences, Republic of Srpska – B&H

⁴University of Banja Luka, Faculty of Tehnology, Republic of Srpska – B&H

⁵University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Department of Physics, Vojvodina – Serbia

Abstract

Based on the formed model of nanofilm crystal structures, changes of optical properties due to the presence of borders for the case of symmetrical ultrathin films are theoretically investigated in this paper. Influence of five border parameters on the occurrence of localized exciton states is examined, as well as their relation with the effects of discretization and selection of resonant absorption of present electromagnetic radiation. Used combined analytical-numerical calculation to find the allowed energy states of excitons and their spatial distribution (per layers) along the axis perpendicular to surface planes. We determined permittivity for the observed models of these ultrathin dielectric films and explored the influence of boundary parameters on the occurrence of discrete and selective absorption.

Key words: nano-films, excitons, permittivity, absorption.

Izvod

U radu su na osnovu formiranog modela nanofilm kristalnih struktura teorijski istraživane i izučavane promjene optičkih osobina usled prisustva granica kod simetričnih ultratankih filmova. Ispitani su uticaji pet graničnih parametara na pojavu lokalizovanih eksitonskih stanja, kao i na njihovu povezanost sa efektima diskretizacije i selekcije rezonantne apsorpcije prisutnog elektromagnetnog zračenja. Analitičko-numeričkim proračunom, nađen je energetski spektar eksitona i njihova prostorna distribucija duž ose ograničenja (po slojevima). Određena je relativna permitivnost ovih ultratankih dielektričnih filmova i analiziran uticaj graničnih parametara na pojavu diskretne, tj. selektivne apsorpcije.

Ključne riječi: nanofilm, eksitoni, permitivnost, apsorpcija.

1. UVOD

Teorijska istraživanja niskodimenzionih kristalnih sistema (nanostruktura: ultratankih filmova, kvantnih žica i tački i sl.) veoma su intenzivirana zbog dobijanja fundamentalnih informacija o ekstremno drugačijim fizičko-hemijskim osobinama materijala već i zbog njihove široke praktične (tehničko-tehnološke) primene u nano- opto- i bio-elektronici [1]. Posebnost ovih „sitnih” struktura ogleda se u tome što prisustvo bliskih graničnih površi dovodi do veoma izmenjenih opšte poznatih svojstava ovih materijala i pojave nespecifičnih fenomena (kao posledica efekata dimenzionog kvantovanja [2]) u poređenju sa karakteristikama odgovarajućih „krupnih” uzorka [3]. Interes za izučavanjem eksitonskog podsistema javio se zbog činjenice da su upravo eksitoni odgovorni za dielektrična, optička (apsorpcija, disperzija svetlosti, luminescencija), fotoelektrična i druga svojstva kristala [4]. U ovom radu smo posmatrali ultra-

tanke dielektrične filmove (čija debljina ne prelazi desetak atomskih ravni). Tipični predstavnici ovakvih struktura su molekularni kristali i u njima se javljaju elementarna pobuđenja – eksitoni u rezultatu interakcije spoljašnjeg elektromagnetnog polja i elektrona kristala. Pomoću eksitonskog zakona disperzije i njihove gustine stanja, teorijski se definiše relativna permitivnost, a preko nje i optičke osobine posmatranog sistema.

2. EKSITONI U NANO-FILMU

Standardni izraz za efektivni eksitonski hamiltonijan u harmonijskoj aproksimaciji [4,5] ima oblik:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{m}}, \quad (1)$$

gdje su $B_{\vec{n}}^+$ i $B_{\vec{n}}$ kreacioni i anihilacioni operatori eksitona na čvoru \vec{n} kristalne rešetke, $\Delta_{\vec{n}}$ predstavlja energiju izolovanog eksitona na tom čvoru, a $X_{\vec{n}\vec{m}}$ su matrični elementi eksitonskog transfera sa čvora \vec{n} na čvor \vec{m} . U modelu se uzima da je energija eksitona na čvoru $\sim 10^2$ puta veća od energije njegovog transfera.

Mikroteorijsku analizu sprovedemo metodom dvovremenskih temperaturskih Grinovih funkcija [6–8] zbog pogodnosti koje ovaj metod pruža. U tu svrhu posmatramo Grinovu funkciju

$$G_{\vec{n}\vec{m}}(t) = \langle\langle B_{\vec{n}}(t) | B_{\vec{m}}^+(0) \rangle\rangle,$$

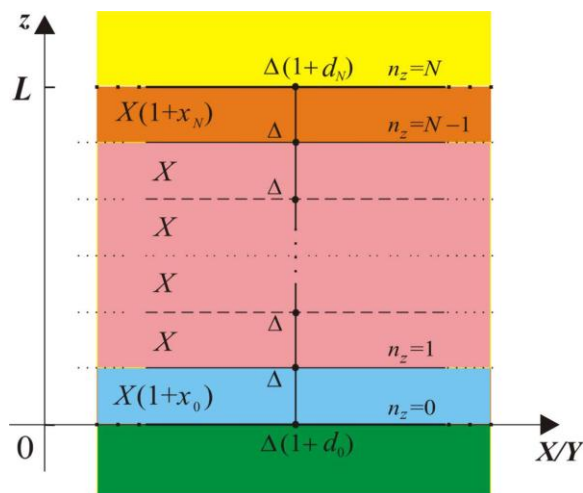
koja zadovoljava sledeću jednačinu kretanja:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}\vec{m}}(t) = i\hbar \delta(t) \delta_{\vec{n}\vec{m}} + \Delta_{\vec{n}} G_{\vec{n}\vec{m}}(t) + \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}} G_{\vec{l}\vec{m}}(t). \quad (2)$$

Sistemi ograničeni dvema paralelnim površima nazivaju se filmovi [9–11]. Dimenzije kristalnog nano-filma su takve da je u XY neograničen, dok u z-pravcu ima konačnu debljinu $L=Na$. Posmatraćemo dielektrični nano-film (slika 1), koji se praktično može napraviti kontrolisanim dopiranjem masivnih uzoraka ili specifičnim nanosom na njih [11]. Zbog postojanja graničnih površi energije eksitona na čvorovima i transferi energije između graničnih ($n_z=0$; $n_z=N$) i njima susednih ravni ($n_z=1$; $n_z=N-1$) bivaju perturbovani, što možemo prikazati na sledeći način [11–15]:

$$\begin{aligned} \Delta_{\vec{n}} &\equiv \Delta [1 + d(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N})]; \\ X_{\vec{n}, \vec{n}+\vec{\lambda}} &\equiv X [1 + x(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N-1})]; \\ X_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{\lambda}} &\equiv X [1 + x(\delta_{n_z,1} + \delta_{n_z,N})], \end{aligned} \quad (3)$$

gde parametar d definiše perturbaciju na čvoru graničnih površi, a parameter x perturbaciju transfera u graničnim slojevima duž z-pravca.



Slika 1- Model ultratankog dielektričnog filma

Uzimajući u obzir granične uslove (3) i izraze za hamiltonijan (1) i jednačinu kretanja (2) dolazimo do jednačine za tražene Grinove funkcije [11–15]. Nakon potpune vremenske, ali sada i samo delimične prostorne Furije-transformacije ovih jednačina, dobijamo:

$$G_{n_z, m_z} \left[\rho - \frac{\Delta}{|X|} d (\delta_{n_z, 0} + \delta_{n_z, N}) \right] + G_{n_z+1, m_z} [1 + x (\delta_{n_z, 0} + \delta_{n_z, N-1})] + \\ + G_{n_z+1, m_z} [1 + x (\delta_{n_z, 1} + \delta_{n_z, N})] = \frac{i\hbar}{2\pi|X|} \delta_{n_z, m_z}, \quad (4)$$

gde je uvedena oznaka:

$$\rho = \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y).$$

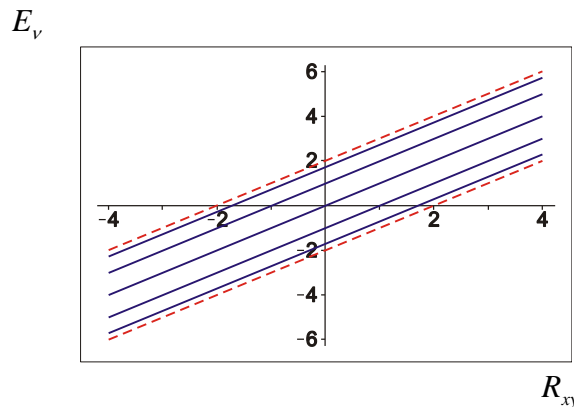
Jednačina (4) predstavlja sistem od $N+1$ nehomogenih algebarsko-diferencnih jednačina za Grinove funkcije. Kako su nam za nalaženje zakona disperzije potrebni samo polovi ovih funkcija, dovoljno je naći determinantu sistema (4) i istu izjednačiti sa nulom [11–15]. Na ovaj način dobijamo $N+1$ rešenje $\rho \equiv \rho_\nu$; $\nu = 1, 2, \dots, N+1$.

Prikazaćemo zakon disperzije eksitona posmatranog filma u bezdimenzionom obliku: na ordinatama ćemo imati vredosti redukovanih energija

$$E_\nu = \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} \equiv \rho_\nu - R_{xy}, \quad (5)$$

u zavisnosti od funkcije $R_{xy} \equiv 2(\cos ak_x + \cos ak_y)$

na apscisama. Na slikama 2 – 4 su prikazani zakoni disperzije i to: na slici 4 za neperturbovan (idealni) simetričan petoslojni film, na slikama 3 i 4 za d -perturbovan i x -perturbovan petoslojni film, respektivno.

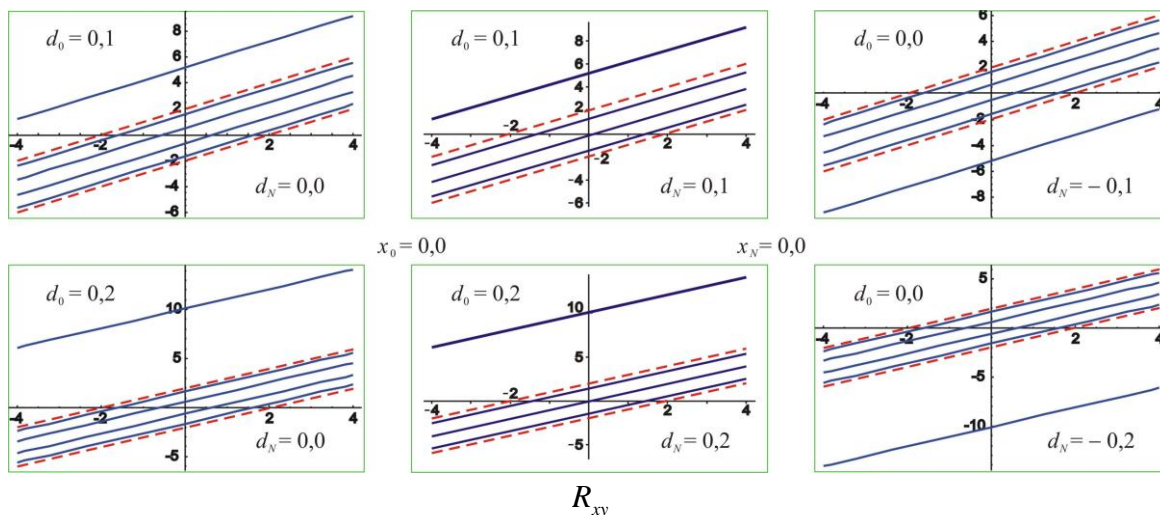


Slika 2- Zakon disperzije idealnog ($d=0,0$; $x=0,0$) petoslojnog filma

Punim linijama su prikazani energetske nivoi eksitona u posmatranom filmu, dok su isprekidanim linijama označene granice kontinualne energetske zone eksitona u balku. Već na prvi pogled se može uočiti odsustvo nultih i diskretnost eksitonskih energija u filmu. Broj mogućih stanja eksitona odgovara broju kristalografskih ravni ovog filma duž z -ose.

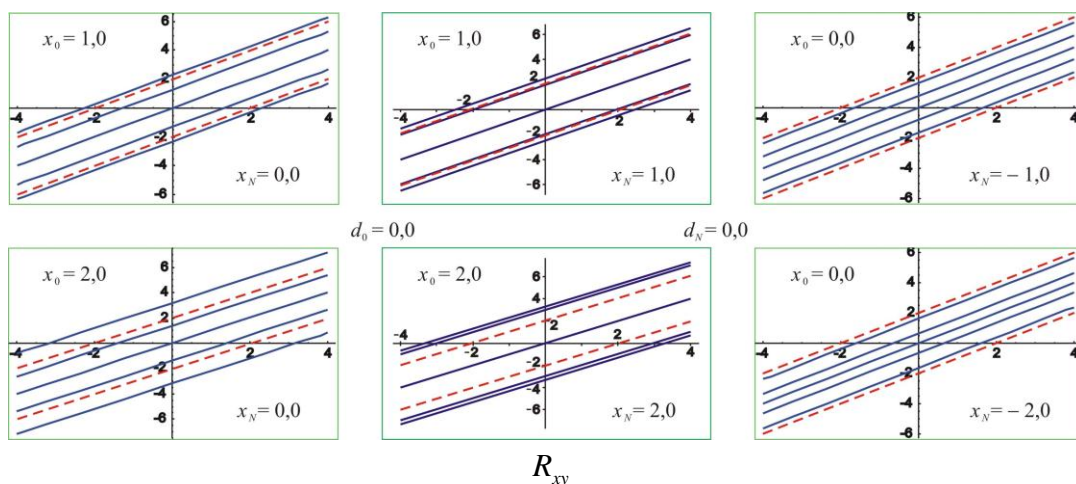
Sa slike 3 se vidi da povećanjem parametra d dolazi do širenja energetske zone tako što se dva energetska nivoa pomeraju ka višim energijama i izlaze izvan balkovskih granica. Ova energetska stanja su poznata kao lokalizovana ili Tamovska stanja [4]. Analizom slike 6 sledi da povećanje parametra x dovodi do širenja spektra i izlaska dva energetska nivoa izvan balkovskih granica, tj. do pojave lokalizovanih stanja.

E_v



Slika 3- Zakon disperzije d -perturbovanog ($x=0,0$) petoslojnog filma

E_v



Slika 4- Zakon disperzije x -perturbovanog ($d=0,0$) petoslojnog filma

Kada se uporede nesimetrično (bočni grafici) i simetrično (centralni grafici) perturbovani filmovi sa slika 3 i 4, jasno se uočava da dolazi do nesimetrije/simetrije rasporeda lokalizovanih stanja, stim što se u slučaju simetrične perturbacije lokalizovani nivoi preklapaju! To se dešava samo za d -perturbaciju koja je i inače odlučujuća.

3. ZAUZETOST EKSITONSKIH NIVOVA I DIELEKTRIČNE OSOBINE FILMA

Za nalaženje verovatnoća pojave i prostorne raspodele eksitonskih stanja u filmu potrebno je izračunati spektralne težine pojedinih Grinovih funkcija. Polazi se od sistema jednačina za Grinove funkcije (8), ali napisanih u matricnom obliku:

$$\hat{D}_{N+1} \tilde{G}_{N+1} = \hat{K}_{N+1}, \quad (6)$$

gde je \hat{D}_{N+1} matrica koja odgovara determinanti sistema, a \tilde{G}_{N+1} i \hat{K}_{N+1} su vektori Grinovih funkcija i Kronekerovih delti, respektivno. Ako u (9) delujemo inverznom matricom \hat{D}_{N+1}^{-1} sa levo i znajući da se inverzna matrica može izraziti preko adjungovane, čiji su članovi D_{ik} kofaktori elementa d_{ik} direktne matrice, daljim računom možemo dobiti Grinove funkcije, u

čijim brojiocima direktno figurišu spektralne težine $g_{n_z}(\rho_v)$, tj. verovatnoće nalaženja eksitonskih stanja ρ_v [9,11–15]:

$$G_{n_z} = -\frac{i\hbar}{2\pi|X|} \sum_{v=1}^{N+1} \frac{g_{n_z}(\rho_v)}{\rho - \rho_v}. \quad (7)$$

Pri određivanju dinamičke permitivnosti filma koristićemo opšti izraz [4–8], samo strogo vodeći računa da Grinove funkcije, pa i permitivnost zavise od (broja, tj. položaja) kristalografskih ravni simetričnog filma n_z :

$$\varepsilon_{n_z}^{-1}(\omega) = 1 - 2\pi i F [G_{n_z}(\omega) + G_{n_z}(-\omega)], \quad (8)$$

gde je F – strukturni faktor [4,5]. Uvrštavanjem izraza za Grinove funkcije (10) dobija se:

$$\varepsilon_{n_z}^{-1}(\omega) = 1 - \frac{\hbar F}{|X|} \sum_{v=1}^{N+1} \sum_{s=+,-} \frac{g_{n_z}^v}{\rho_s - \rho_v}, \quad (9)$$

gde je:

$$\rho_{\pm} = \frac{\mp \hbar \omega - \Delta}{|X|} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y),$$

a ako malo analitički sredimo, izraz (14) prelazi u:

$$\varepsilon_{n_z}(\omega) = \left\{ 1 - \frac{2\hbar F}{|X|} \sum_{v=1}^{N+1} g_{n_z}^v \frac{\rho_v - \frac{\Delta}{|X|} - 2(\cos ak_x + \cos ak_y)}{\left(\frac{\hbar \omega}{|X|}\right)^2 - \left[\rho_v - \frac{\Delta}{|X|} - 2(\cos ak_x + \cos ak_y)\right]^2} \right\}^{-1} \quad (10)$$

Ovaj izraz predstavlja zavisnost relativne dinamičke permitivnosti od frekvencije inicijalnog elektromagnetnog pobuđenja, tj. dielektrični odziv posmatranog simetričnog molekulskog filma na spoljašnje elektromagnetno polje.

4. OPTIČKE OSOBINE FILMA

Pod frekventnom disperzijom dielektrične propustljivosti $\varepsilon(\omega)$ podrazumeva se njena zavisnost od frekvencije ω . S obzirom na činjenicu da je $f(t)$ realna funkcija, iz izraza:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + f(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (11)$$

proizilazi da je dielektrična propustljivost kompleksna, tj.

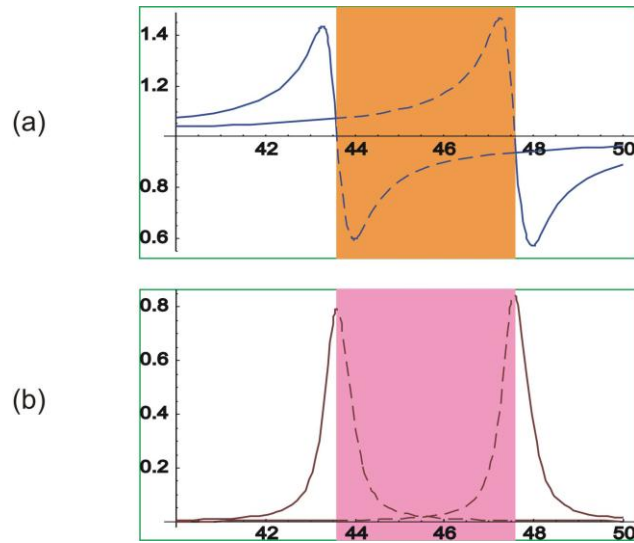
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (12)$$

gde je ε' njen realni, a ε'' imaginarni deo.

Pri promeni znaka ω , $\varepsilon(\omega)$ prelazi u $\varepsilon^*(\omega)$, tj. $\varepsilon'(-\omega) + i\varepsilon''(-\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, odakle sledi: $\varepsilon'(-\omega) = \varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(-\omega) = -\varepsilon''(\omega)$.

Disperzione relacije pokazuju da ukoliko nam je poznata (npr. iz rezultata eksperimenata) zavisnost $\varepsilon''(\omega)$ u svim frekventnim opsezima, moguće je odrediti zavisnost $\varepsilon'(\omega)$ i obrnuto. Naravno, zavisnost $\varepsilon''(\omega)$ u praksi nikada nije moguće poznavati u svim intervalima frekvencija, ali ako nas zanima npr. $\varepsilon'(\omega)$ za frekvenciju ω , doprinos $\varepsilon'(x)$ za vrednosti x koje su daleko od ω nije od suštinskog značaja. Oblik krive $\varepsilon'(\omega)$ u tački ω određen je vrednostima $\varepsilon''(x)$ za vrednosti x koje su bliske ω , što dovodi do određenih relacija među krivama $\varepsilon'(\omega)$ i $\varepsilon''(\omega)$ u blizini ω . Velicki je pokazao da važi:

$$\begin{aligned} \text{pik indeksa prelamanja} &\leftrightarrow \text{apsorpcioni prag} \\ \text{pad indeksa prelamanja} &\leftrightarrow \text{apsorpcioni pik} \end{aligned}$$



Slika 5- Indeksi prelamanje i apsorpcije kristala

Ovi zaključci potvrđeni su eksperimentalno. Maksvel je pokazao da je dielektrična konstanta sredine jednaka kvadratu indeksa prelamanja. Dielektrična propustljivost u slučaju postojanja disperzije je kao što smo pokazali kompleksna veličina, a njen realni i imaginarni deo povezani su sa optičkim karakteristikama sredine. Ako uvedemo kompleksni indeks prelamanja:

$$\eta = n + i\kappa. \quad (13)$$

Da bismo ustanovili fizički smisao njegovog realnog (n) i imaginarnog (κ) dela, pretpostavimo da je on povezan sa kompleksnom dielektričnom propustljivošću $\varepsilon(\omega)$ Maksvelovom jednačinom:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \eta^2 = n^2 - \kappa^2 + 2in\kappa. \quad (14)$$

Odavde sledi da je:

$$\varepsilon'(\omega) = n^2 - \kappa^2; \quad \varepsilon''(\omega) = 2n\kappa \quad (15)$$

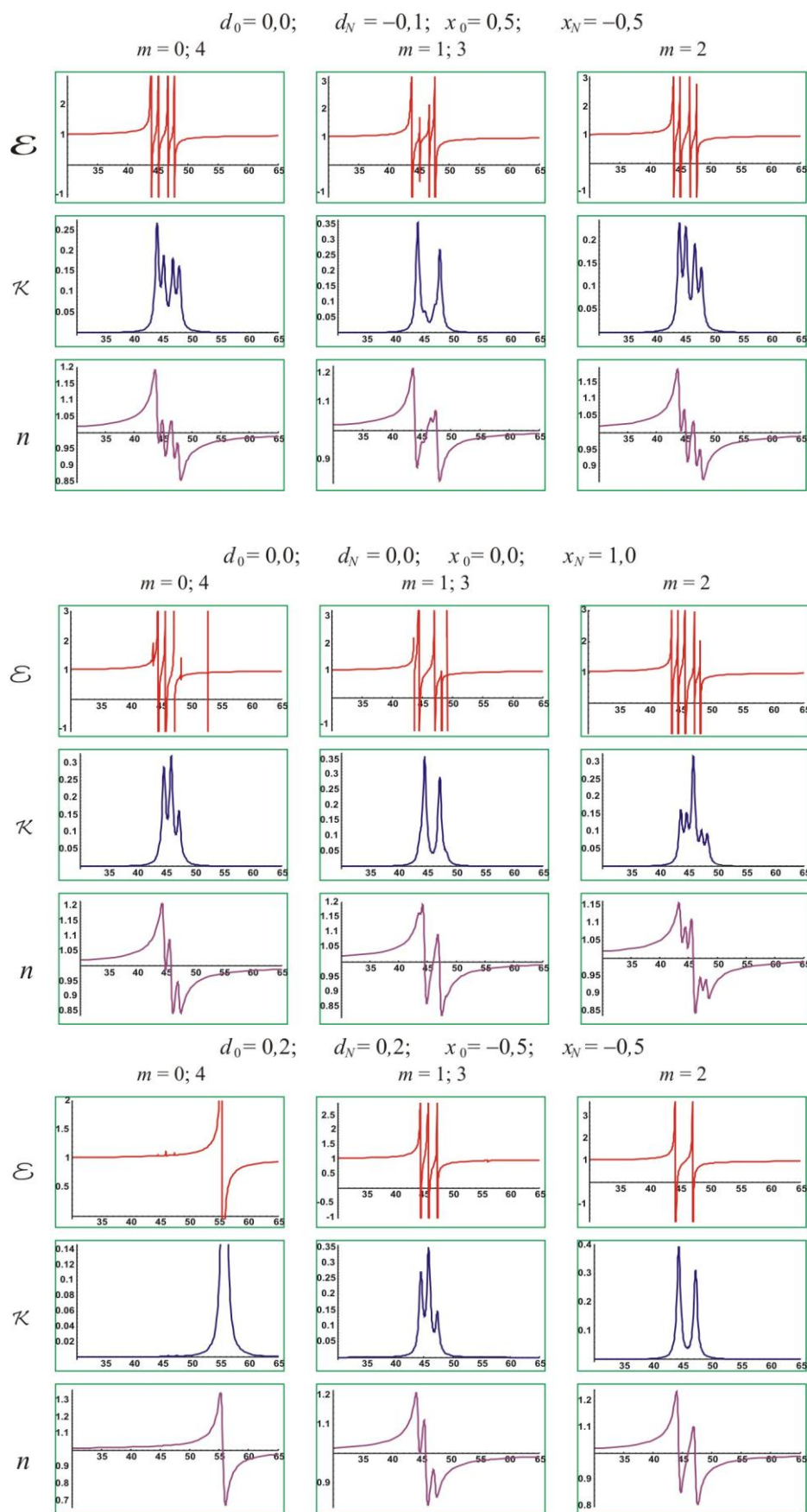
Na osnovu toga, možemo naći izraz za indeks apsorpcije i prelamanja u sledećoj formi:

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon''}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} - 1 \right]}; \quad n(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} + 1 \right]}. \quad (16)$$

Na slikama 6 prikazane su zavisnosti relativne dinamičke permitivnosti, indeksa apsorpcije i indeksa prelamanja od redukovane energije spoljašnjeg elektromagnetnog zračenja za petoslojni film. Na svim slikama su prikazane ove zavisnosti za spoljašnje (granične) površi, prve unutrašnje i središnju kristalografsku ravan. Uočljiva je pojava rezonantnih pikova, čiji broj i raspored veoma zavisi od graničnih perturbacionih parametara. Prikazane su tri grupe grafika za različite vrednosti perturbacionih parametara d i x .

Prva gornja slika sa grafikama pokazuje permitivnost idealnog ultratankog filma sa 4 međuatomska sloja (detaljnije obrađeno u [12]). U drugom i trećem redu slike 6 prikazane su zavisnosti indeksa apsorpcije i indeksa prelamanja od redukovane frekvencije spoljašnjeg elektromagnetnog polja za četvoroslojni dielektrični film kada se parametar Δ menja perturbacijom d_0 (ili d_N). Odatle se vidi da broj rezonantnih pikova (kada $\varepsilon(\omega_r) \rightarrow \pm \infty$) zavisi od broja, odnosno položaja atomske ravni n_z za koji se računa permitivnost, ali i od vrednosti parametra $d_{0/N}$. Povećanjem tog parametra dolazi do širenja zone apsorpcije, a dominantan rezonantni pik se uočava samo na graničnoj površi filma ($n_z = 0$ ili $n_z \equiv N = 4$). To je i očekivan

rezultat, jer se iz analize spektralnih težina eksitonskih stanja [12] vidi da je vjerovatnoća nalaženja eksitona u lokalizovanom stanju, najveća baš na tom mestu.



Slika 6- Relativna permitivnost perturbovanog petoslojnog filma, indeks apsorpcije i prelamanja u zavisnosti od redukovane frekvencije

Lako je uočljivo da je broj rezonantnih pikova permitivnosti različit za različite slojeve, tj. $\varepsilon = \varepsilon(n_z)$, ali zavisi i od vrednosti parametra $x_{0/N}$. Povećanjem vrednosti ovog parametra dolazi do simetričnog širenja zone apsorpcije prema višim i nižim vrednostima energija za sve slojeve, ali i do gašenja pojedinih rezonantnih pikova u zavisnosti od mesta (sloja filma) za koji se permitivnost određuje. To znači da je evidentno mnogo „jači” uticaj parametra d koji i „šiftuje” celu energetska i selektuje optičku sliku posmatranih film-struktura.

Sa svih prikazanih grafika se vidi da se pitomo povećanje indeksa prelamanja ruši na mestima promene apsorpcionih svojstava (indeksa apsorpcije). Tamo gde indeks apsorpcije raste – indeks prelamanja opada, tamo gde se indeks apsorpcije menja naglije (raste, opada) nalaze se pikovi (singulariteti) indeksa prelamanja. Ovo je u skladu sa predviđanjem Kramerove teorije, samo što se tamo ti efekti javljaju na početku i na kraju apsorpcione zone, a ovde su oni diskretni i ne opisuju širu kontinualnu zonu, već kvantnu i veoma selektivnu uskozonu promenu.

5. ZAKLJUČAK

Rezultati ovih analiza su pokazali bitne razlike u zakonu disperzije (mikroskopske, tj. kvantne osobine) i dielektričnom odzivu (makroskopske, ali dimenziono-kvantne osobine) eksitona između balk i simetričnih film-struktura kao isključivu posledicu ograničenosti filma duž z-pravca i postojanja perturbacija parametara na graničnim površima i graničnim slojevima strukture.

- Energetski spektri eksitona u simetričnom filmu su diskretni sa brojem nivoa koji je jednak broju slojeva filma.
- Povećanje energije eksitona na graničnim slojevima, tj. čvorovima pomera spektar ka višim energijama, dok povećanje transfera energije između graničnih i njima susednih unutrašnjih slojeva simetrično širi spektar ka višim i nižim energijama.
- Moguća je egzistencija lokalizovanih (Tamovskih) stanja, čija verovatnoća rapidno raste sa povećanjem graničnih perturbacionih parametara.
- Dielektrični odziv filma pokazuje osobinu selektivnosti, tj. pojavu diskretnih rezonantnih apsorpcionih pikova na tačno određenim energijama, čiji broj i raspored zavisi od broja slojeva u filmu i perturbacionih parametara. Ove osobine daju filmovima prednost u odnosu na balk strukture (čiji je dielektrični odziv kontinualan u određenom opsegu energija), jer se u tom slučaju filmovi mogu koristiti kao svojevrsni filteri spoljašnjeg zračenja.
- Broj apsorpcionih pikova je manji, tj. postoje dominantne frekvencije koje će stvarno biti apsorbovane.
- Tamo gde indeks apsorpcije raste – indeks prelamanja opada, na mestima promene indeksa apsorpcije nalaze se singulariteti indeksa prelamanja.

----- **Zahvalnica** -----

Ovaj rad su djelimično finansirala Ministarstva nauka Republike Srbije i Republike Srpske

LITERATURA

1. Wood K., Hammond P., Schmidt D., Wrightman S. and Andaya B., Thin Film Delivers Drugs, Biophotonics, Cambridge, 12.02.2008; (<http://www.photonics.com>)
2. Tringides M.C., Jatochawski M. and Bauer E., Physics Today, pp.50-54 (April 2007).
3. Davison S.G. and Steslicka M., Basic Theory of Surface States, Clarendon Press, Oxford 1996.
4. Agranovich V.M. and Ginzburg V.L., Crystaloptics with Space Dispersion and Theory of Excitons, Nauka, Moskwa, 1979.
5. Mirjanić D.Lj., Kozmidis-Luburić U.F., Marinković M.M., Tošić B.S., Can.J.Phys. 60, p.1838, 1982.
6. Rickayzen G., Green's Functions and Condensed Matter, Academic Press, London, 1980.
7. Mahan G., Many Particle Physics, Plenum Press, New York, 1990.
8. Dzialoshinski I.E. and Pitaevski L.P., Zh.eksper.teor.Fiz. 36, p. 1977, 1959.
9. Pelemiš S., Škipina B., Vučenović S.M., Mirjanić D.Lj. and Šetrajčić J.P., Tehnika – Novi materijali 2, p. 13, 2008.
10. Cottam M.G., Tilley D.R., Introduction to Surface and Superlattice Excitations, University, Cambridge, 1989.
11. Šetrajčić J.P., D.Ilić D.D., Markoski B., Šetrajčić A.J., Vučenović S.M., Mirjanić D.Lj., Škipina B. and Pelemiš S., Conformation and Application of Green's Functions Method to Optical Properties of Ultrathin Molecular Films Searching, CEWQO-08, Belgrade 2008.
12. S.M.Vučenović, B.V.Škipina, S.S.Pelemiš, A.J.Šetrajčić-Tomić, S.Armaković, J.P.Šetrajčić, I.J.Šetrajčić, B.Markoski, OPTICAL PROPERTIES ANALYSIS OF ULTRATHIN CRYSTALLINE STRUCTURES WITH BROKEN SYMMETRY, 4th MolMat, Montpellier (France) 2010.
13. Šetrajčić J.P., Vučenović S.M., Mirjanić D.Lj., Sajfert V.D. and Jaćimovski S.K., Materials Science Forum 494, p. 49, 2005.
14. J.P.Šetrajčić, S.S.Pelemiš, S.M.Vučenović, V.M.Zorić, S.Armaković B.Škipina and A.J.Šetrajčić, ABSORPTION FEATURES OF SYMMETRIC MOLECULAR NANOFILMS *Proceedings 27th MIEL*, 127-130 (2010).
15. Pelemiš S.S., Šetrajčić J.P., Markoski B., Delić N.V. and Vučenović S.M., Selective Absorption in Twolayered Optic Films, J.Comput.Theor.Nanosci. 6(7), 1474-1477 (2009).



THE LIFE CYCLE ASSESEMENT (LCA) OF POLYPROPYLENE AS FOOD PACKAGING MATERIAL

PROCENA ŽIVOTNOG CIKLUSA POLIPROPILENA KAO AMBALAŽNOG MATERIJALA ZA PAKOVANJE PREHRAMBENIH PROIZVODA

Tanja Radusin¹; Branka Pilić²; Jovana Matić¹; Aleksandra Novaković¹; Oskar Bera²

¹ University of Novi Sad , Institute for Food Technology, 21000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, Serbia

² University of Novi Sad , Faculty of Technology, 21000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, Serbia

¹Institut za prehrambene tehnologije, 21000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, Srbija

²Tehnološki fakultet, 21000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, Srbija

Abstract

The scope of this study was to describe the life cycle assessment (LCA) with focus on estimation of lifetime for polypropylene (PP) single-use cups.

PP single-use cups were investigated by thermo gravimetric analysis (TGA) under defined conditions. Based on TGA results and charts, decomposition kinetic model was described, and lifetime for PP was estimated. LCA for PP single-use cups was described and the influence of lifetime for end-of-life scenarios was shown.

According to obtained results the influence of lifetime of PP single-use cups on the whole LCA was defined. LCA for this system through all stages, indicates that the most significant environmental influence, concerns exactly to the end-of-life and the prediction of lifetime for the system gives valuable information about the system boundaries and possibilities. This information enables to point out the problems concerning single-use cups and their disposal, as well as the recycling systems for polymeric materials that are at low level in developing countries.

Key-words: Life cycle assessment (LCA); polypropylene (PP); Thermo gravimetric analysis (TGA)

Izvod

Veoma je dobro poznato, da u ukupnom tržištu polimernih materijala, ambalaža (od fleksibilnih filmova pa do čvrstih kontejnera) predstavlja najveće i posebno tržište. Takođe, polimerni materijali se u velikoj meri koriste kao ambalažni materijali za pakovanje hrane. Usled toga dolazi do nastajanja čvrstog otpada koji postaje veoma vidljiv ekološki problem, te se sve više razvija svest o neophodnosti rešavanja ovog problema. U sistemu "od klevke do groba" životnog ciklusa materijala definisane su sve faze kroz koje materijal prolazi (ekstrakcija materijala, potrošnja energije, krajnja upotreba materijala i konačno odlaganje). Analiza životnog ciklusa polimernih materijala koji se koriste u pakovanju prehrambenih proizvoda je veoma specifična zbog ograničenog roka trajanja samog upakovanog proizvoda. U ovom radu data je šema životnog ciklusa polipropilena PP koji se koristi za pakovanje prehrambenih proizvoda. Termogravimetrijska analiza TGA korištena je za određivanje kinetičkog modela degradacije PP na osnovu kojeg se može predvideti njegov životni ciklus kod različitih ambalažnih materijala.

Ključne reči: Životni ciklus , polipropilen, Termogravimetrijska analiza (TGA)

Introduction

Life cycle assessment is a very useful tool which enables quantification and assessment of environmental performance of a product, process or an activity from "cradle to grave". The Life cycle assessment (LCA) methodology is of great importance for polymeric materials, especially for food packaging, because this methodology provides guidelines, not just for material disposal (end-of-life), but for good prediction for material behavior and in this matter the best life cycle product design for the future materials. One of the ways to contribute towards sustainability is to increase the recyclability of polymeric products and materials [1].

Polypropylene (PP) is one of the mostly used polymers in the world; because of the wide spread availability and low cost monomer, low manufacturing cost and attractive polymer properties [2].

PP is commonly used in food packaging as single-use cups for beverages and cups for dairy products. PP cups are especially used at occasion of big public events, and analysis about their influence on the environment is debatable. Because of this fact there are many studies concerning different materials for single-use cups and their influence on the environment [3] [4] [5].

For the environmental profile of the individual cup system the total life cycle of the cups is divided in different life cycle stages. It is very important to define the exact functional unit for LCA for the products as a quantitative measure of the output of products or services that the system delivers. Life cycle assessment is presented through steps and flow charts that are described in literature for PP cups. The definition includes the production of cups, the consumption stage and the processing of the waste [4].

In the flow chart (Fig. 1) LCA of the PP single-use cups is shown [4]

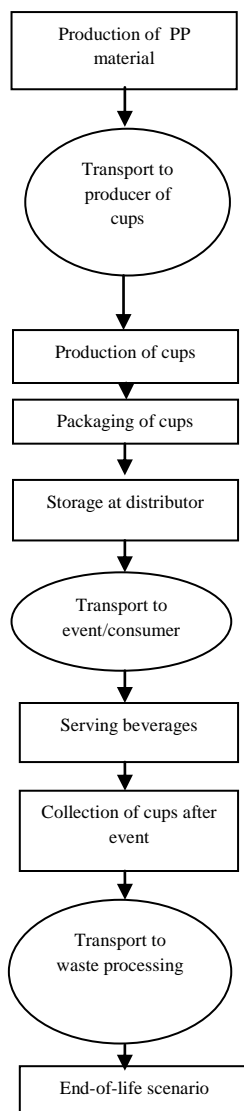


Fig.1 General life cycle tree for use of PP cups on events

Based on the flow chart and literature, PP lifetime is decisive phase of life cycle and has dominant influence on the whole life cycle. Calculated value for lifetime of PP cups can be useful in predicting the whole LCA and postulating the optimal life cycle product design, and the best choice concerning waste disposal and ecological issues.

Study of the decomposition kinetics is an important tool for the development of polymer recycling on industrial scale. Pyrolysis of plastic, based on the decomposition of polymers at different temperatures, allows the treatment of polymers with simultaneous decomposition and separation. Thermal degradation of polymers has great interest as an alternative source of energy or chemical raw materials. It contributes as well to the solution of environmental problems [6].

Materials and methods

Polypropylene single-use cups were used as sample for the analysis. Samples were chosen accidentally on the market from unknown producer. Chosen cups were 14 cm high, 0.5 lit volume and 0.25mm wall thickness. Weight of the samples was approximately 0.5 g.

Thermo gravimetric analysis was performed on LECO 701 instrument. Analysis was performed in defined temperature range from 25°C to 600°C. Four different heating rates (3, 5, 10 and 20°C/min) were applied. Measurements were performed simultaneously under the same conditions for five samples. Samples were subjected to thermogravimetric analysis (TGA) in an inert atmosphere of nitrogen, with flow of 7 l/min and gas pressure of 2.4 bars.

The decomposition activation energy was determined by employing the method of Flynn and Wall to the weight loss curves at different heating rates [7].

$$Ea = \frac{-R}{b} \cdot \left[\frac{d \log \beta}{d(1/T)} \right] \quad (1)$$

Where Ea (J/mol) is activation energy, R is the gas constant (8.314 J/molK), b is constant (0.457), β (°C/min) is heating rate and T (K) is the absolute temperature.

Assuming the first order kinetics and sample reaction mechanism, Toop has postulated a relationship between activation energy and the estimated lifetime of a polymeric material,

$$\log t_f = \frac{Ea}{2.303 \cdot R \cdot T_f} + \log \left[\frac{Ea \cdot p(x_f)}{\beta \cdot R} \right] \quad (2)$$

$$x_f = \frac{Ea}{R \cdot T_c} \quad (3)$$

$$p(x) = x^{-1} \cdot e^{-x} - \int_x^\infty x^{-1} \cdot e^{-x} dx \quad (4)$$

where t_f (hr.) is estimated lifetime, T_f (K) is failure temperature, Ea (J/mol) is determined activation energy, R is the gas constant (8.314 J/molK), β (°C/hour) is the slowest heating rate and T_c (K) is the absolute temperature corresponding to the constant failure criterion (5% of weight loss) at the slowest TG curve [8].

Results and discussion

In order to estimate the lifetime of PP thermo gravimetric characterization was performed. TGA thermograms were recorded at four different heating rates (3, 5, 10, 20 °C/min). The weight loss curves, indicating the single weight loss process, are shown in Fig. 2.

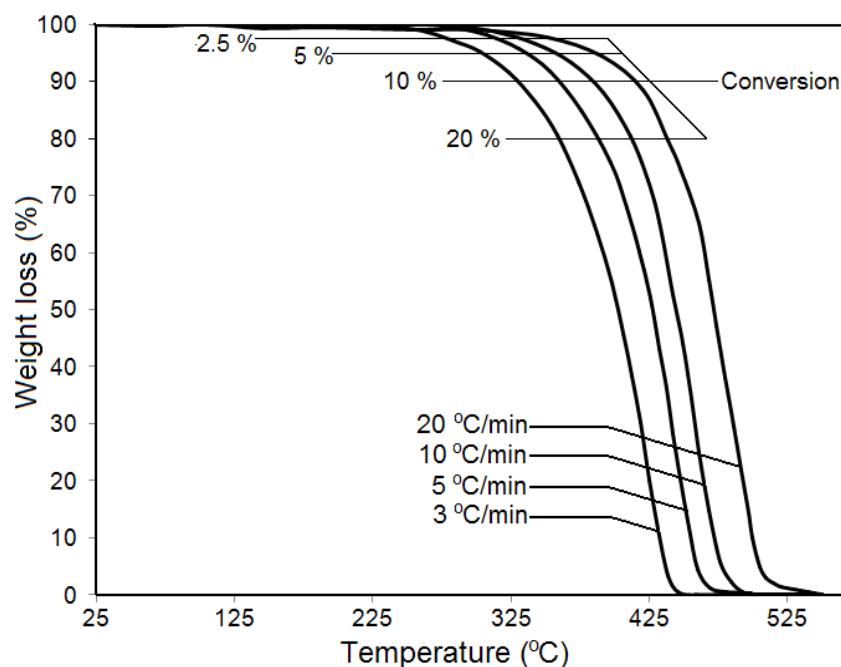


Fig. 2 TG curves of PP at various heating rates. Different conversions are marked

Four values for conversion were used to obtain activation energy (2.5, 5, 10, 20%). Temperatures necessary to reach specific conversion at different heating rates are given in Table 1.

Table 1. Temperature necessary to reach specific conversion at four different heating rates

Heating rate (°C/min) Conversion (%)	3	5	10	20
2.5	278 °C	314 °C	333 °C	356 °C
5	304 °C	335 °C	357 °C	385 °C
10	330 °C	359 °C	385 °C	417 °C
20	360 °C	389 °C	412 °C	438 °C

The decomposition activation energy was determined by employing the method of Flynn and Wall to the weight loss curves at different heating rates (equation 1) [7]

A plot of the logarithm of heating rate versus the corresponding reciprocal temperature at constant conversion is shown in Fig. 3. The plotted data gives the straight lines. The value of the derivate term $d\log\beta/d(1/T)$ in eq. 1 is equal to the slopes of lines in Fig. 2. Activation energies, calculated for four different conversions, were similar and the average value of 74.4 kJ/mol was used for the lifetime estimation.

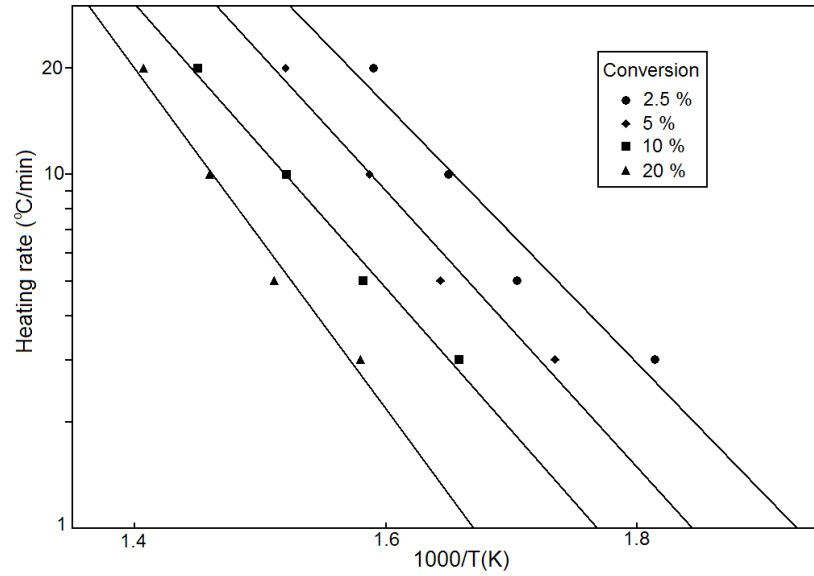


Fig.3. Logarithm of heating rates versus corresponding reciprocal absolute temperature at various conversions

According to Toop (using eq. 2, 3 and 4) lifetime for PP cups was calculated.

Parameter x_f was calculated using eq. 3 and thus, $p(x_f)$ was obtained from eq 4 using the numerical integration. Values of parameters in eq. 2 are presented in Table 2.

Table 2. Values of parameters in eq. 2

Parameter	Value
Ea (J/mol)	74435
β (°C/hour)	180
T_c (K)	577
x_f	15.529
$p(x_f)$	$6.664 \cdot 10^{-10}$

Eq. 2 was used to create a plot shown in Fig 4, in which (the logarithm of) estimated lifetime is plotted versus (the reciprocal of) the failure temperature. Exponential growth of lifetime values with decrease in temperature can be noticed. It was found that the estimated lifetime of investigated PP at room temperature (25 °C) is 42 years.

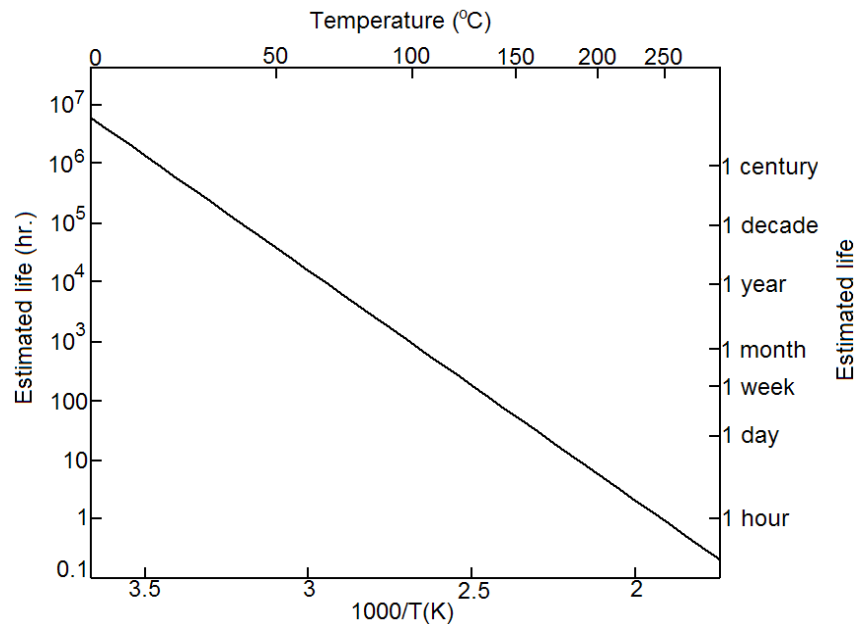


Fig.4. The estimated lifetime dependence on temperature for PP

Conclusions

According to the results very long end-of-life under standard conditions for PP food packaging material is determined. Based on the flow chart in the LCA, it is possible to conclude that the burdens of the last stage (LCA end-of-life) have much more significant impact in time scale than any other stage. This information provides guidelines for estimation and design of future materials for similar products (options for repeating these measurements in comparison to different materials, or different PP cup under the same conditions). Also it gives options for waste managing of this type of material (PP cups cannot be disposed in to environment without treatment at high temperature). From life cycle point of view, this information is valuable in product design, and gives more scenarios for same material. Lifetime estimation using TGA gives information quickly; particularly for very stable materials (the total time to evaluate the material is less than one day). Nowadays, waste problem occurs on a daily basis and at the moment the solution regarding the recycling has no application in developing countries. However, calculated data imply necessity for polymer material recycling applied in food packaging because of its significant influence on the environment and actual ecological problems.

References

- [1] Azapagic A., Emsley A., Hamerton I., *Polymers, the environment and sustainable development*, Wiley J: West Sussex, 2003, pp 126-152
- [2] Herman F.M., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley J: West Sussex, 2004, vol.11, pp 287-357
- [3] Garrid N., Alvarez de Catillo M.D., *Enviromental evaluation of single-use and reusable cups*, 2007, 4, pp 252-256
- [4] Vercalsteren A., Spirinckx C., Geerken T., *Life cycle assessment and eco-effociency analysis of drinking cups used at public events*, 2010, 15, pp 221-230
- [5] Hocking B.M., *Reusable and disposable cups: an energy based evaluation*, 1994, 18 (6), pp 889-899
- [6] Aboulkas A., El harfi K., Bouadili A., *Thermal degradation behavior of polyethylene and polypropylene Part I: Pyrolysis kinetics and mechanism*, 2010, 51 (7), pp 1363-1369
- [7] Flynn J. H., Wall L. A.: *A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data*, 1966, *Journal of Polymer Science: B Polymer Letters*, **4**, pp 323–328
- [8] D.J. Toop, *IEEE Trans. Elec. Ins.*, 1971, 2, pp 1-6,



**COMPARATIVE EXAMINATION OF THE SPEED OF RELEASE OF PYRIDOXIN HCL
OF VITAMIN B₆ TABLETS á 20 mg**

**SPOREDBENO ISPITUVANJE NA BRZINATA NA OSLOBODUVANJE NA PYRIDOXIN
HCL OD VITAMIN B₆ TABLETI á 20 mg**

Pavlovska Gorica¹, Darkovska-Serafimovska Marija², Nestorovska-Gjosevska Biljana³

¹University St. Klement Ohridski-Bitola, Faculty of Technology and Technical Science-Veles, Petre Prlichkov 42, 1400 Veles, R. Macedonia

²AD Jaka 80 Radoviš, Ankarska 33, 1000 Skopje, R. Macedonia

³AD Jaka 80 Radoviš, Ankarska 33, 1000 Skopje, R. Macedonia

¹Univerzitet Sv.Kliment Ohridski-Bitola, Tehnološko-Tehnički Fakultet Veles, ul. Petre Prličkov 42, 1400 Veles, R. Macedonia

²AD Jaka 80 Radoviš, Ankarska 33, 1000 Skopje, R. Macedonia

³AD Jaka 80 Radoviš, Ankarska 33, 1000 Skopje, R. Macedonia

gorica.pavlovska@uklo.edu.mk; dircon@jaka80.com.mk; biljanang@jaka80.com.mk

Abstract

Of commercial reasons, Vitamin B₆ 20 mg tablets which are produced in Radovis were needed to be produced in Skopje. In order to get licenses for the production of the new location was necessary to carry out a confirmation of the existing by technology. To this end was made comparison to the more parameters (appearance, weight, strength, dimensions, fragility, disintegration, contents, uniformity of content and solubility) of tablets produced in both locations. In order to confirm the technology was needed to compare the solubility of the two products in three different media (0.1 M HCl with pH=1.2, acetate buffer with pH=4.5 and phosphate buffer with pH=6.8). Liberation of HCl was monitored pyridoxine in 12 tablets of the old site and 12 tablets of the new location, in three intervals of Solubility of tablets in all three media. It is made statistical processing of the received data confirming the transfer of technology.

Key words: vitamin B₆, tablets, transfer, technology, Solubility.

Izvod

Od komercijalni pričini Vitamin B₆ tableti od 20 mg koi se proizveduuaa vo Radovis bese potrebno da se proizveduvaat vo Skopje. Za da se dobie dozvola za proizvodstvo na novata lokacija bese potrebno da se izvrsi potvrda na postoeckata tehnologija. Za taa cel bese napravena sporedba na povece parametri (izgled, masa, cvrstina, dimenzii, trošnost, raspadljivost, sođržina, voednacenost i rastvorlivost) na tableti proizvedeni na dvete lokacii. Za da se potvrdi tehnologijata potrebno bese da se napravi sporedba na rastvorlivosta na dvata proizvoda vo tri različni mediumi (0,1 M HCl so pH=1,2, acetaten pufer so pH=4,5 i fosfaten pufer so pH=6,8). Osloboduvanje na pyridoxin HCl bese sledeno kaj 12 tableti od starata lokacija i 12 tableti od novata lokacija, vo tri vremenski intervali od rastvorlivosta na tabletite vo site tri mediumi. Napravena e statistička obrabotka na dobienite podatoci so koi se potvrđuva transferot na tehnologija.

Ključni zborovi: vitamin B₆, tableti, transfer, tehnologija, rastvorlivost

Voved

Vitamin B6 tableti á 20 mg se proizvod na AD "Jaka 80" Radoviš so odobrenie za proizvodstvo vo proizvoden pogon na adresa Maršal Tito 42, Radoviš. Tie se proizvod so aktivna supstanca pyridoxin HCl, koj dolgi godini se proizveduva na ovaa lokacija, so dokažan i standarden kvalitet [1-3]. Kontrolata na kvalitet se vrši vo OE "Kontrola na kvalitet i ispituvanje na lekovi", Skopje Ankarska 33. Poradi komercijalni pričini rakovodstvoto na AD Jaka 80 odluči ovie tableti da gi proizveduva vo Skopje vo proizvoden pogon na adresa Prvomajska bb. Kvalitetot na pojdovnite surovini i kvantitativniot sostav na formulacijata predvideni so proizvodniot protokol ne se menuvaat. Proizvodnata oprema pretrpuva mali varijacii, no ovie promeni ne predizvikuvaaat promeni vo proizvodno tehnološkite postapki. Mašinata za doziranje, odnosno komprimiranje vo edinica farmacevtska dozirana forma – tableta e ista. Predvidenite promeni ne predizviuvaat pogolemi promeni vo proizvodno-tehnološkite postapki za izработка na tabletite, a kontrolata na kvalitetot še se vrši na istoto mesto. Transferot na tehnologija e napraven vo soglasnost na baranjata na aktuelnata regulativa [4].

Poradi promena na mestoto za proizvodstvo AD Jaka 80 pokrena baranje za odobrenie za puštanje na lekot vo promet soglasno so Regulativata na Evropskata komisija (EC) No 726/2004, Direktivite 2001/83/EC i 2001/82/ec, smernicite za izvestuvanje za varijacija na Regulativite (EC) No 1085/2003 i Regulativite (EEC) No.2309/93. Pokrenato e baranje za varijacija Tip I B broj 7 c soglasno aktuelnite regulativi [5]. Za taa cel bea napraveni dve serii na Vitamin B6 tableti á 20 mg, po edna na dvete lokacii. Beše napravena sporedba na site parametri od proizvodniot protocol (izgled, masa, cvrstina, dimenzii, trošnost, raspadljivost, sođržina, voednacenost i rastvorlivost). Osven ovie parametri, za da se potvrdi proizvodnata tehnologija, beše napravena sporedba na rastvorlivosta na dvata proizvoda vo tri različni mediumi (0,1 M HCl so pH=1,2, acetaten pufer so pH=4,5 i fosfaten pufer so pH=6,8) [6]. Bzinata na osloboduvanje na pyridoxin HCl beše sledeno kaj 12 tableti od starata lokacija i 12 tableti od novata lokacija, vo tri vremenski intervali od rastvorlivosta (5, 15 i 45 min) na tabletite vo site tri mediumi. Trebaše da se dokaže deka tabletite od dvete lokacii imaat isti svojstva vo sekoja sredina pri isti uslovi.

Eksperimentalen del

Aparatura

Aparaturata što se koristi za proizvodstvoto na Vitamin B6 tableti á 20 mg e slednata:

- vibraciono sito,
- rotaciono sito,
- Bure –mešalka, V-mešalka,
- Mašina za tabletiranje Ronchi 23 so 7 mm matrici za tabletiranje so prekrasna linija od ednata strana i
- Mašina za pakuvanje vo kontaktna ambalaža -blister AL/PVC folija.

Za analiza i kontrola na kvalitetot na tabletite e koristena slednata aparatura:

- VAN KEL VK. 200 tablet hardnes tester – aparat za opredeluvanje na cvrstinata na tabletite.
- VAN KEL friability tester – aparat za opredeluvanje na trošnost, odnosno frijabilnost na tabletite.
- VAN KEL HAAKE DC – aparat za raspadljivost, odnosno dezintegracija na tabletite.

- Vankel VK 7000 so veslo – aparat za opredelovanje na rastvorljivost, odnosno oslobodovanje na pyridoxin HCl kako aktivna komponenta vo ovie tableti.
- UV/VIS – spektrofotometar Cary 100 Scan Varian, za kvantitativno opredelovanje na aktivnata komponenta vo tabletite - pyridoxin HCl.

Postapka

Ispitivanje na brzina na oslobodivanje na aktivnata supstanca Pyridoxin HCl od Vitamin B₆ tableti e izvedeno prema opštiot propis za ispitivanje na brzina na oslobodivanje na lekovita supstancija od cvrst dozažen oblik [7].

Oslobodivanje na pyridoxin HCl se vrši vo aparatot za rastvorljivost pri slednite uslovi:

Aparat: Vankel VK 7000 so veslo

Broj na rotaciji: 50 rpm

Medium: A. pH 1,2 (0,1 M HCl)

B. pH 4,5 (acetaten pufer) [8]

C. pH 6,8 (fosfaten pufer) [8]

Volumen: 900 ml

Temperatura: $37 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

Vreme na uzorciranje: 5, 15 i 45 minuti

Čašite od aparatot se polnat so propišaniot volumen na medium za analiza, zagrean na temperatura od $37 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Vo sekoja čaša se stava po edna tableta i aparatot se uključuva. Uzorciranje se vrši po 5, 15 i 45 minuti. Po istekot na 5, 15 i 45 minuti so pipeta na visočina od okolu polovina od površinata na disolucioniot medium i vesloto, no ne poblisku od 1cm od zidovite na sadot, se uzorcira volumen od 20ml. Rastvorot se filtrira so otfrlanje na prvite 3 ml od filtratot, a potoa vo sekoja od niv se opredeluva sođržinata na Pyridoxin HCl. Opredelivanje na sođržinata se vrši UV spektrofotometriški na 289 nm. Sekoja proba se meri 5 pati, a potoa se zema srednata vrednost. Kako slepa proba se zema soodvetniot medium. Standardniot rastvor se priprema so rastvoranje na točno izmerena količina od Pyridoxin HCl RS vo sekoj od mediumite za ispitivanje na brzina na oslobodivanje na Pyridoxin HCl od Vitamin B₆ tableti. Krajnata koncentracija na standardot treba da e 0,012 mg pyridoxin HCl/mL.

Rezultati i diskusija

Oslobodivanje na aktivnata supstanca pyridoxin HCl beše sledeno kaj 12 tableti od s: 010208018 proizvedena na novata lokacija vo proizvodniot pogon na "A.D. JAKA-80 Radoviš", ul.Prvomajska b.b. Skopje i 12 tableti od s: 051207018 proizvedena na starata lokacija vo proizvodniot pogon na "A.D. JAKA-80 Radoviš" ul. Maršal Tito br. 42, Radoviš.

Beše sledeno oslobodivanje na Pyridoxin HCl vo dvete serii tableti vo tri različni medijumi. Rezultate od ispitivanja vo medium 0,1 M HCL se dadeni vo Tabela 1. Ovde e dadena sođržinata na oslobodeniot Pyridoxin HCl po 5, 15 i 45 min izrazen vo procenti vo 12 tableti od dvete serii. Dadeni se i maksimalnite i minimalnite vrednost na oslobodeniot Pyridoxin HCl izrazeni vo procenti, za trite vremeski intervali od sekoja serija. Može da se vidi deka srednite vrednosti (x) od oslobodenata aktivna supstanca po 5, 15 i 45 min za dvete serii ne se razlikuvat povehe od 2 %. Maksimalnite i minimalnite vrednosti za dvete serii tableti se isto taka slični i bez pogolemi odstupki.

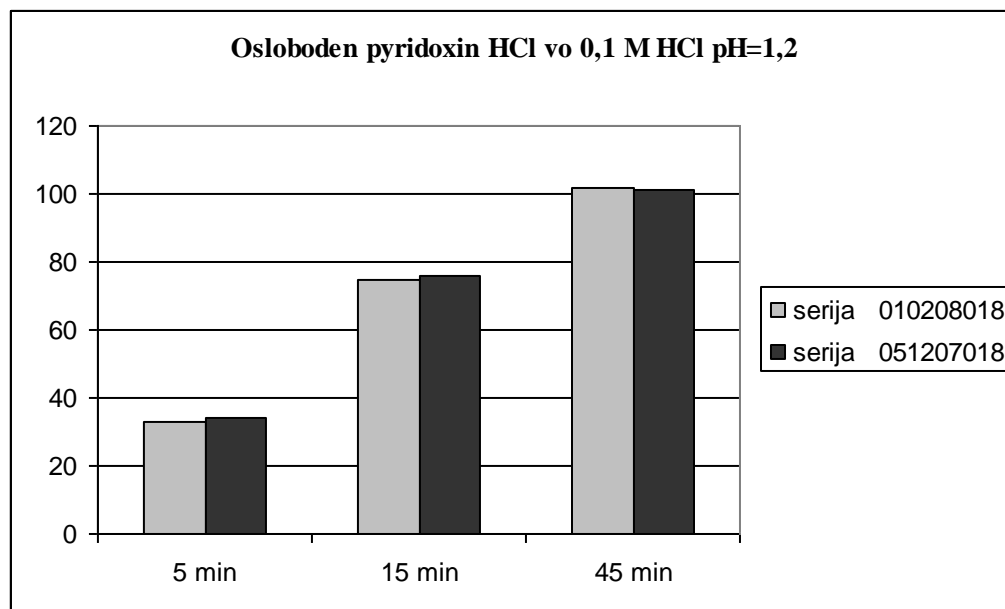
Tabela1. Procent na osloboden pyridoxin HCl vo medium 0,1 M HCl

tableta	Procent na osloboden pyridoxin HCl vo 0,1 M HCl pH=1,2					
	serija 010208018			serija 051207018		
	5 min.	15 min.	45 min.	5 min.	15 min.	45 min.
1	34,90	76,00	101,14	33,96	76,26	102,32
2	31,03	71,29	103,26	34,01	76,24	99,45
3	31,08	71,43	103,24	33,07	70,00	98,96
4	29,03	77,23	99,36	35,14	75,96	101,20
5	29,98	77,35	99,34	35,11	76,66	101,27
6	32,68	72,88	103,23	38,28	79,13	103,35
7	35,33	72,81	103,03	34,46	79,13	102,39
8	35,78	73,71	101,27	33,57	76,92	100,91
9	32,11	73,92	101,17	36,26	76,81	100,94
10	32,89	78,75	101,71	34,23	70,79	99,95
11	33,69	78,31	101,99	31,31	74,44	101,22
12	33,69	71,64	103,52	31,67	74,83	100,82
x	32,68	74,61	101,86	34,25	75,60	101,07
max. (%)	35,78	78,75	103,52	38,28	79,13	103,35
min. (%)	29,03	71,29	99,34	31,31	70	98,96
RSD	6,52	3,72	1,45	5,50	3,71	1,23
f ₂	92,38					

Razlikite se pogolemi za prvite 5 minuti, a kako vremeto se zgolemuva tie se namaluvaa. Stepenot na variranje na rezultatite izrazen kako RSD e vo dozvolenite granici na odstopuvanje (< 10 %). RSD vo dvete serii tableti se odnesuva isto, odnosno e pogolem po prvite 5 min, pomal po 15 min i najmal po 45 minuti. Razlikite na RSD pomegu dvete serii po trite vremenja na uzorciranje se minimalni. Deko osloboduvanjeto na aktivnata supstanca se odnesuva slično vo dvete serii najdobro se gleda od faktorot na sličnost f_2 koj iznesuva duri 92,38 (treba da e pogolem od 50). Faktorot na sličnost pretstavuva sporedba na rastvorlivosta od trite uzorciranja (5, 10 i 15 min) za dvete serii tableti [6].

Na slika 1 dadena e sporedbata na srednite vrednosti od oslobodeni pyridoxin HCl pri rastvorlivostite vo 0,1 M HCl po trite uzorciranja. Od nea se gleda deka oslobodeni pyridoxin HCl od tabletite na dvete lokacii e mnogu sličan po trite vremenja na uzorciranje.

Vo Tabela 2 se dadeni vrednostite od sporedbenite ispituvanja na oslobodeni pyridoxin HCl vo acetaten puffer so pH=4,5. Od nea se gleda deka vehe po 15 min tabletite od dvete serii se rastvorile vo acetatni puffer, odnosno aktivnata supstanca pyridoxin HCl se oslobodila recisi celosno. Se dobivaa slični vrednosti za dvete serii od uzorciranjata po 5, 15 i 45 min, a slični se i vrednostite za maksimalnite i minimalnite vrednosti na oslobodena aktivna supstanca. Odstapuvanjata na vrednostite izrazeni preku RSD se najgolemi po 5 min, a pomali i recisi identicni po 15 i 45 min. Sepak tie se slični za dvete serii i se vo dozvolenite granici (RSD<10). Faktorot na sličnost f_2 e mnogu golem (93,83) sto e potvrda za sličnosta na tabletite od dvete serii.

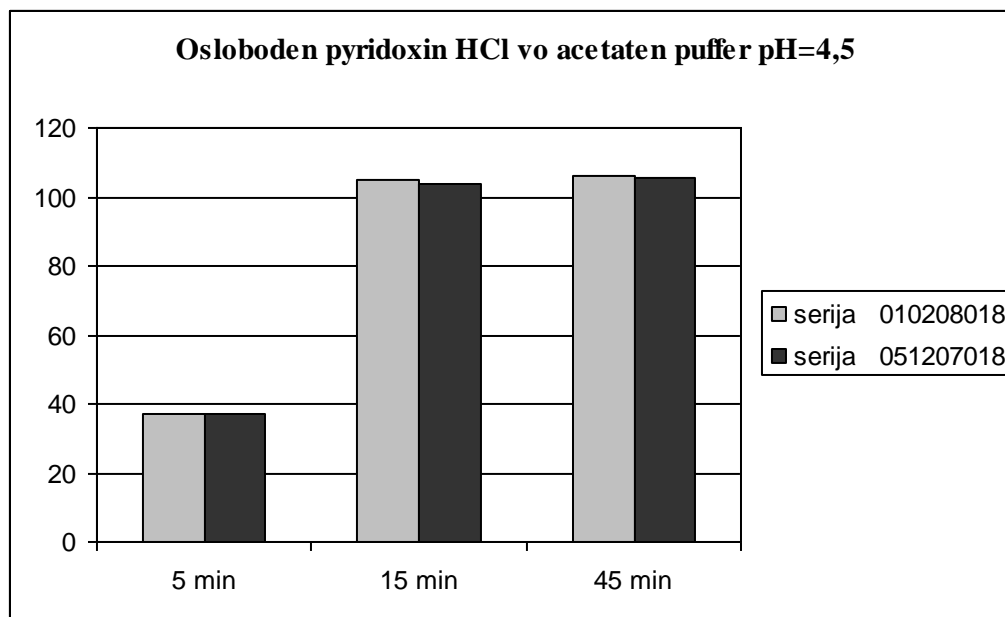


Sl 1. Sredni vrednost od oslobodeniot pyridoxin HCl vo 0,1 M HCl po trite uzorciranja

Tabela 2. Procent na osloboden pyridoxin HCl vo acetaten puffer pH=4,5

tableta	Procent na osloboden pyridoxin HCl vo acetaten puffer pH=4,5					
	serija 010208018			serija 051207018		
	5 min.	15 min.	45 min.	5 min.	15 min.	45 min.
1	37,41	109,96	109,94	39,63	106,13	106,47
2	41,51	100,64	99,56	40,37	98,44	101,09
3	35,64	109,80	110,37	36,78	107,41	109,24
4	34,58	102,27	103,33	39,72	100,91	101,89
5	35,19	105,99	106,26	35,53	105,08	110,95
6	39,69	97,77	100,57	34,20	102,34	104,52
7	42,32	108,93	111,51	34,81	105,86	106,15
8	37,52	108,01	110,12	37,52	98,22	101,29
9	39,92	100,48	101,02	36,36	107,25	107,68
10	34,90	110,28	110,88	39,31	100,19	100,86
11	34,65	101,83	105,43	35,06	109,54	110,25
12	34,88	106,47	106,47	34,02	102,18	107,25
x	37,35	105,20	106,29	36,94	103,63	105,64
max. (%)	42,32	110,28	111,51	40,37	109,54	110,95
min. (%)	34,58	97,77	99,56	34,02	98,22	100,86
RSD	7,60	4,17	4,09	6,27	3,62	3,47
f ₂	93,83					

Od slika 2 se gleda sovpagjanjeto na srednite vrednosti od oslobodenata aktivna supstanca, pyridoxin HCl vo acetatniot puffer pH=4,5 po trite uzorciranja za dvete serii.



Sl 2. Sredni vrednost od oslobodeniot pyridoxin HCl vo acetaten puffer po trite uzorciranja

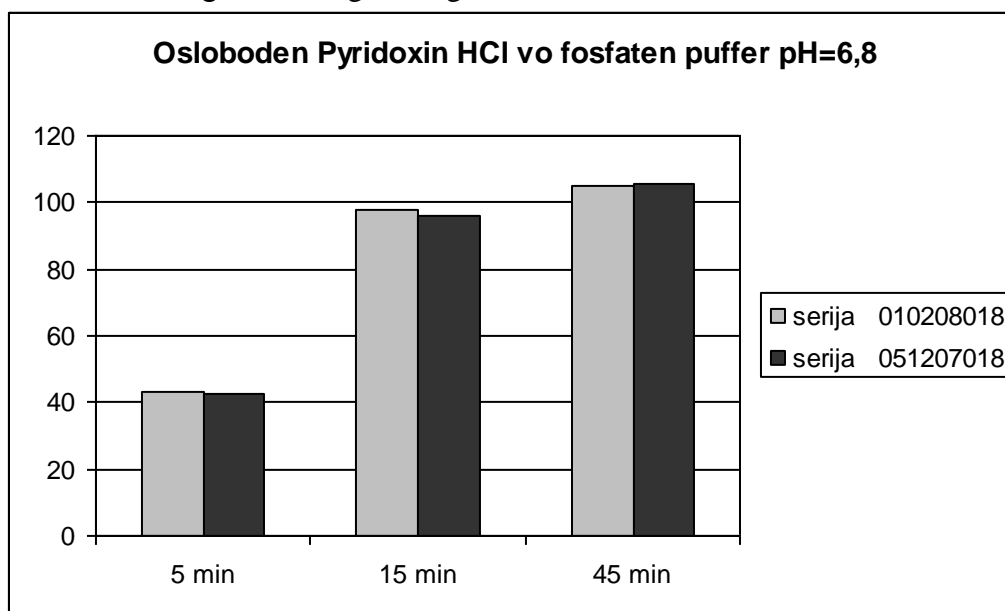
Tabela 3. Procent na osloboden pyridoxin HCl vo fosfaten puffer pH=6,8

tableta	Procent na osloboden pyridoxin HCl vo fosfaten puffer pH=6,8					
	serija 010208018			serija 051207018		
	5 min.	15 min.	45 min.	5 min.	15 min.	45 min.
1	38,76	93,23	111,33	49,81	93,08	102,77
2	51,53	93,30	103,89	37,04	92,93	102,99
3	42,74	97,66	104,27	41,54	90,15	101,42
4	42,59	98,34	100,74	41,62	90,07	104,95
5	38,99	91,95	100,74	41,17	94,35	108,78
6	40,49	91,73	108,70	42,14	94,50	110,81
7	40,49	98,49	108,85	40,42	99,69	108,85
8	45,90	101,04	107,73	45,98	99,61	105,17
9	49,81	104,50	107,35	44,77	99,01	104,50
10	41,92	101,57	107,88	45,00	98,64	107,28
11	40,79	101,34	100,89	39,14	100,14	107,28
12	41,09	100,36	100,74	39,06	100,29	105,47
x	42,93	97,79	105,26	42,31	96,04	105,85
max. (%)	51,53	104,5	111,33	49,81	100,29	110,81
min. (%)	38,76	91,73	100,74	37,04	90,07	101,42
RSD	9,53	4,38	3,65	8,35	4,10	2,65
f ₂	92,75					

Tretiot medium vo koj beše sledeno osloboduvanje na pyridoxin HCl e fosfaten puffer pH=6,8. Rezultatite dobieni po 5, 15 i 45 min za dvete serii tableti se dadeni vo Tabela 3. Isto kako pri rastvoranje vo acetaten puffer i vo fosfatniot puffer pyridoxin HCl se osloboduva vo golem procent nad 96 % uste po 15 min. Odstapuvanjata na vrednostite se najgolemi po 5 min kaj tabletite od novata lokacija (RSD=9,53), no golemo e odstapuvanje po 5 min i kaj tabletite od starata lokacija (RSD=8,35). Odstapuvanjata se mnogu pomali po 15 i 45 min kaj dvete serii tableti, a sličnosta pomegu niv e evidentna. Sličnosta pomegu dvete serii tableti se potvrduva so faktorot na sličnost f_2 koj iznesuva 92,75. Toj e mnogu povisok od 50, odnosno od minimalnata dozvolena vrednost za f_2 .

Golemata sličnost na srednite vrednosti od osloboduvanje na pyridoxin HCl po 5, 15 i 45 min kaj tabletite od dvete serii ubavo se gleda na slika 3.

Na tabletite od dvete serii izvršena e analiza spored proizvodniot protocol za Vitamin B6 tableti á 20 mg. Site parametri (izgled, masa, cvrstina, dimenzii, trošnost, raspadljivost, sođžina, voednacenost i rastvorlivost) za dvete serii tableti se analizirani spored proizvodniot protocol na Vitamin B6 tableti á 20 mg i se vo negova soglasnost.



Sl 3. Sredni vrednost od oslobodeniot pyridoxin HCl vo fosfaten puffer po trite uzorciranje

Zaključok

Izvršeno e sporedbeno ispituvanje na brzinata na osloboduvanje na pyridoxin HCl vo Vitamin B6 tableti á 20 mg. Analizite se izvršeni na tableti proizvedeni vo proizvodnite pogoni na AD Jaka 80 vo: Radoviš ul. Maršal Tito 42 i vo Skopje ul. Prvomajska bb. Potrebata od ovie sporedbeni analizi e poradi promenata na mestoto na proizvodstvo od Radoviš vo Skopje.

Se ispituvawe brzinata na osloboduvanje na pyridoxin HCl vo Vitamin B6 tableti á 20 mg vo tri različni mediumi: 0,1 M HCl so pH=1,2; acetaten puffer so pH=4,5 i fosfaten puffer so pH=6,0. Osloboduvanje na pyridoxin HCl beše sledeno vo tri vremenski intervali na rastvorlivosta: po 5, 15 i 45 min. Od dobienite rezultati može da se zakluči deka pyridoxin HCl se osloboduva podednakvo vo trite vremenski intervali po 5, 15 i 45 min kaj Vitamin B6 tableti á 20 mg proizvedeni na starata lokacija i na novata lokacija. Od statističkata obrabotka na podatoci se gleda deka odstapuvanjata na rezultatite kaj dvete serii tableti vo trite vremenski intervali na uzorciranje se mnogu mali. Sličnosta na tabletite od dvete serii se potvrduva i so faktorot na sličnost f_2 koj e nad 92 vo site tri mediumi.

Literatura

1. *EP,6 (European Pharmacopoeia. 6th)* Council of Europe: Strasbourg, 2008 (2.9.5), pp 278
2. *USP 30–NF 25 (The United States Pharmacopoeia 30–National Formulary 25)*, U.S.P.Convention, Inc. meeting at Washington, 2007, pp 3083
3. *BP (British Pharmacopoeia)*, The Stationery Office on the Medicines and Healthcare products: London, 2007
4. *ICH Q10: Guidance for industry: Pharmaceutical Quality System*, European Medicines Agency: London 2008
5. *Guideline on dossier requirements for Type IA and IB notifications* 07/07/06 pp 5
6. EMEA/CPMP (European Medicines Agency/Committee For Proprietary Medicinal Products) *Note for Guidance on the Investigation of Bioavailability and Bioequivalence*, London, 2001
7. *EP,6 (European Pharmacopoeia. 6th)* Council of Europe: Strasbourg, 2008 (2.9.3), pp 266-275
8. *USP 30–NF 25 (The United States Pharmacopoeia 30–National Formulary 25)*, U.S.P.Convention, Inc. meeting at Washington, 2007, pp 2231-2232



INFLUENCE OF PACKAGING ON THE QUALITY AND STABILITY OF CHEWING TABLETS WITH VITAMIN C

VLIJANIETO NA AMBALAŽATA VRZ KVALITETOT I STABILNOSTA NA TABLETITE ZA DJVAKANJE SO VITAMIN C

Pavlovska Gorica¹, Tanevska Stojne²

¹University St. Klement Ohridski-Bitola, Faculty of Technology and Technical Science-Veles, Petre Prlichkov 42, 1400 Veles, R. Macedonia

²Varus, Skupi 15, 1000 Skopje, R. Macedonia

¹Univerzitet Sv.Kliment Ohridski-Bitola, Tehnološko-Tehnički Fakultet Veles, ul. Petre Prličkov 42, 1400 Veles, R. Macedonia

²Varus, ul. Skupi 15, 1000 Skopje, R. Macedonia

gorica.pavlovska@uklo.edu.mk; stojne.tanevska@varus.com.mk

Abstract

The chewing tablets are a modern alternative to conventional tablets. Because they are a new product was carried out research of the impact of packaging on the quality of these tablets. Monitored is the stability of the tablets in four types of containers: polupropylene (PP) container for tablets, strips of aluminum and polyvinyl chloride Al / PVC strips, glass boobs and strips of aluminum and polyethylene (Al.PE / PE.Al) of 3, of 6 months and of 12 months at a temperature of: $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/60\% \text{ RH} \pm 5\%$, $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/65\% \text{ RH} \pm 5\%$ and $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/75\% \text{ RH} \pm 5\%$. The parameters which were monitoring are: organoleptic change, firmness, friability, the time of disintegration, humidity, speed of solubility, content of vitamin C-ascorbic acid (AA) content of the dehydroascorbic acid (DHAA) and the content of the diketogulonic acid (DKG). Investigations showed a big influence on our packaging on the stability and degradation process of tablets. Some of the packaging does not meet basic criteria for our packaging to preserve the quality of the product.

Key words: chewing tablets, packaging, ascorbic acid, stability, degradation

Izvod

Tabletite za djvakanje se moderna alternativa na konvencionalnite tableti. Bidejhi se nov proizvod beše izvršeno ispitivanje na vlijanieto na ambalažata vrz kvalitetot na ovie tableti. Sledena e stabilnosta na tabletite vo četiri vidovi ambalaža: polipropilenski (PP) kontejner za tableti, lenti od aluminium i polivinil hlorid (Al/PVC), stakleno šise i lenti od aluminium i polietilen (Al.PE/PE.Al) po 3 meseci, po 6 meseci i po 12 meseci na temperaturi od: $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/60\% \text{ RH} \pm 5\%$; $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/65\% \text{ RH} \pm 5\%$ i $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/75\% \text{ RH} \pm 5\%$. Sledeni se slednite parametri: organoleptički promeni, cvrstina, frijabilnost, vreme na raspagjanje, vlaga, brzina na rastvoranje, sadržina na vitamin C-askorbinska kiselina (AA), sadržina na dehidroaskorbinska kiselina (DHAA) i sadržina na diketogulonska kiselina (DKG). Ispitivanjata pokažaa golemo vlijanie na ambalažata vrz stabilnosta i degradacionite procesi na tabletite. Neki od ambalažite ne gi ispolnuvaat osnovnite kriteriumi na ambalažata za začuvuvanje na kvalitetot na proizvodot. Ključni zborovi: tableti za djvakanje, ambalaža, askorbinska kiselina, stabilnost, degradacija

Voved

Tabletite pretstavuvaat cvrsti oralni dozirani formi koi voobičaeo se postabilni od tečnite formi na lekovi. Tie za prv pat se izraboteni vo Britanija, a denes opfaħaat 70 % od site vidovi dozirani formi. Nivnata primena e oralna, a aktivnata supstanca moħe da se osloboduva vednaħ, prodolħeno ili modificirano [1]. Tabletite za djvakanje se moderna alternative na konvencionalnite tableti, nameneti za odredena celna populacija, glavno pedijatrijski i gerijatrijski pacienti, kako i za lica kaj koi od razliħni priħini e onevozmoħeno goltanjeto. Ovie tableti lesno moħat da se skrħat so zabite, pri Ńto vo usnata praznina se sozdava ostatok, koj lesno moħe da se progolta i ima prijaten vkus [2].

Vitaminot C e silen antioksidans korisen za ĉoveħkoto zdravje [3]. Nedostatokot od ovoj vitamin moħe da se nadopolni so tableti Vitamin C. Tabletite za djvakanje so vitamin C se nov proizvod na AD Jaka 80-Radoviħ proizveden spored site prorisi vo farmacevtskata industrija [4-9]. Bidejħi se nov prizvod, za da se odbere pogodna ambalaħa, izvrħeno e ispituvanje na vlijanieto na ambalaħata vrz nivniot kvalitet. Ambalaħata e od golema vaħnost za ovoj vid proizvod. Materijalite za ambalaħata treba da se inertni i da ne stapuvaat vo reakcija so spakuvanite tableti. Ambalaħata za ovoj vid tableti treba da ovozmoħi dopolnitelna zaħtita na AA od penetracija na vlaga i kislorod [10]. Oksidacijata na AA do DHAA i degradacijata do DKG e mnogu golema pri zgolemena vlaħnost i zgolemena temperature [11-12]. Zatoa e sleden kvalitetot na tabletite vo ĉetiri razliħni ambalaħi na $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/60\% \text{ RH} \pm 5\%$, kako i na zabrzani uslovi na stareenje na $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/65\% \text{ RH} \pm 5\%$ i na $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/75\% \text{ RH} \pm 5\%$ [2,4-5] .

Aparatura i metoda

Cvrstinata na tabletite, odnosno nivnata krħljivost se opredeluva so aparat VAN KEL VK. 200 tablet hardnes tester.

Aparatot VAN KEL friability tester se koristi za opredeluvanje na frijabilnosta [13]. Za poveħe tableti toj ne treba da e nad 1 %.

Dezintegracijata odnosno raspadljivosta se opredeluva so VAN KEL HAAKE DC [14] na temperature od 37°C vo medium voda.

Vlagata se odreduva so vlagomer Sartorius MA 45 [15].

Tabletite za djvakanje se pakuvani vo primarna i sekundarna ambalaħa. Primarnata ambalaħa e vo direkten kontakt so tavletite, a vo sekundarnata ambalaħa se smesteni tabletite prethodno spakuvani vo primarna ambalaħa. Koristeni se ĉetiri vida primarna ambalaħa:

- Polipropilenski kontejner za tableti, izraboten od polipropilen so polipropilenski zatvaraĉ. Vo kontejnerot e staven i desikator.

- Lenti od aluminium i polivinil hlorid, koj termiħki se oblikuva i tabletite se pakuvaat poedineĉno.

- Stakleno Ńiħe, kafeavo staklo od tetra hidrolitiħka grupa so PVC zatvaraĉ.

- Lenti od aluminium, obloħeni od vnatreħnata strana so polietilen. Tie termiħki se zavaruvaat i tabletite se pakuvaat poedineĉno.

Tabletite spakuvani vo sekoja od ovie primarni ambalaħi se smesteni vo kartonska kutija, kako sekundarno pakuvanje. Kartonskite kutii se pogodni za transport i kako sekundarno pakuvanje ne se vo direkten kontakt so tabletite.

Stabilnosta na tabletite vo sekoe pakuvanje e sledeno pri slednite eksperimentalni uslovi:

- $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/60\% \text{ RH} \pm 5\%$, sobna temperatura
- $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/65\% \text{ RH} \pm 5\%$, klima komora
- $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/75\% \text{ RH} \pm 5\%$, klima komora

Zabrzano starenje na tabletite ($30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/65\% \text{ RH} \pm 5\%$ i $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/75\% \text{ RH} \pm 5\%$) se vrši vo posebni klima komori za konstantni uslovi WTB Binder Labortechnik GmbH.

Analizite na sekoj sleden parameter se praveni po proizvodstvoto na tabletite, po 3, 6 i 12 meseci na $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/60\% \text{ RH} \pm 5\%$, na $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/65\% \text{ RH} \pm 5\%$ i na $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/75\% \text{ RH} \pm 5\%$ za sekoj vid na ambalaža.

Za opredeluvanje na AA koristen e HPLC system VARIAN sostaven od: 9012 tercierna pumpa i 9050 UV/VIS detector. Razdvojuvanjeto se vršeše na kolona MERCK Lichrospher 100 RP 18, 250 mm x 5 μm . Sadržinata na AA se opredeluva so HPLC metoda za kvantitativno opredeluvanje na AA vo plazma i serum, prilagodena za opredeluvanje na AA vo tableti [16].

Rezultati i diskusija

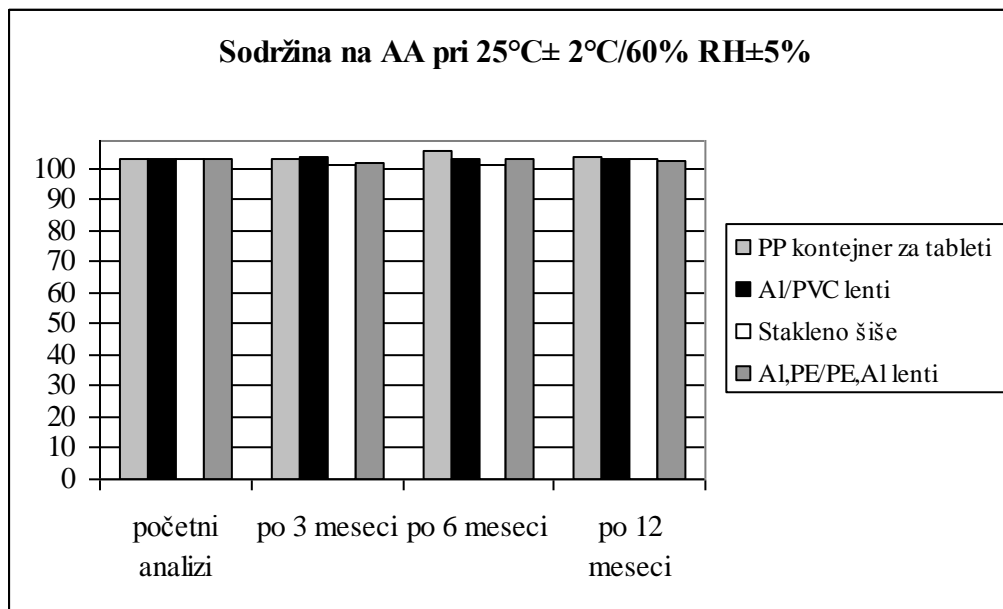
Vednaš po proizvodstvoto na tabletite za djvakanje so vitamin C bea izvršeni analizi na slednite parametric: boja, cvrstina, frijabilnost, vreme na raspagjanje, vlaga, i sadržina na AA. Potoa tabletite bea spakuvani četirite vida ambalža i eden del od niv se čuvani na sobna temperatura, odnosno na $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/60\% \text{ RH} \pm 5\%$, vtor del na $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/65\% \text{ RH} \pm 5\%$ i tret del na $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/75\% \text{ RH} \pm 5\%$. Po 3 meseci, po 6 meseci i po 12 meseci povtorno bea izvršeni analizi na istite parametri, kaj tabletite od site pakovanja i pri site uslovi na cuvanje. Rezultatite od analizite na tabletite na $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/60\% \text{ RH} \pm 5\%$, se dadeni vo Tabela 1.

Tabela 1. Stabilnost na tableti za djvakanje so vitamin C pri $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/60\% \text{ RH} \pm 5\%$

Parametri		Primarno pakovanje			
		PP kontejner za tableti	Al/PVC lenti	Stakleno šiše	Al,PE/PE,Al lenti
Boja		bela	bela	bela	bela
Cvrstina kp (N)		10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N
Frijabilnost (%)		0.6	0.6	0.6	0.6
Vreme na raspagjanje (min)		1.4	1.4	1.4	1.4
Vlaga (%)		0.33	0.33	0.33	0.33
Sadržina na AA vo %		103.5	103.5	103.5	103.5
po 3 meseci	Boja	bela	bela	bela	bela
	Cvrstina kp (N)	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N
	Frijabilnost	0.6	0.6	0.6	0.6
	Vreme na raspagjanje (min)	1.4	1.4	1.4	1.4
	Vlaga (%)	0.33	0.33	0.33	0.33
	Sadržina na AA vo %	103.5	103.6	101.5	102
po 6 meseci	Boja	bela	bela	bela	bela
	Cvrstina kp (N)	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N
	Frijabilnost	0.6	0.6	0.6	0.6
	Vreme na raspagjanje (min)	1.4	1.4	1.4	1.4
	Vlaga (%)	0.33	0.33	0.33	0.33
	Sadržina na AA vo %	105.5	103.5	101.9	103
po 12 meseci	Boja	bela	bela	bela	bela
	Cvrstina kp (N)	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N
	Frijabilnost	0.6	0.6	0.6	0.6
	Vreme na raspagjanje (min)	1.4	1.4	1.4	1.4
	Vlaga (%)	0.33	0.33	0.33	0.33
	Sadržina na AA vo %	103.9	103	102.9	102.5

Od dobienite rezultati se gleda deka tabletite vo site primarni pakovanja, na sobna temperature ne pokazuvaat nitu organoleptiki nitu fizički, nitu hemijski promeni. Tabletite imaat bela boja i isti vrednosti za cvrstina, frijabilnost, vreme na raspagjanje i vlaga vo site ambalži.

Sodržinata na AA kako najvažan parameter po sledenje na stabilnosta pri sobna temperatra e pretstavena na Slika 1. Od nea se gleda deka, kaj niedna tableta askorbinskata kiselina ne e raspadnata, odnosno pri ovie uslovi site četiri vida ambalaža pokazuvaat zadovoljitelni rezultati.



Sl. 1 Sodržina na AA vo tableti za djvakanje so vitamin C pri 25°C± 2°/60% RH ± 5%

Stabilnosta na tabletite pri 30°C± 2°C/65% RH±5% e dadena vo Tabela 2. Od ovie rezultati može da zaključime deka pri ovie uslovi doagja do organoleptički, fizički i hemiski promeni. Bojata na tabletite počnuva da se menuva od bela do bela so žolti točki (kaj Al/PVC lentite po 3 meseci, a vo staklenoto šiše po 12 meseci), bela so temno žolti točki (kaj Al/PVC lentite po 6 meseci), se do bela so kafeavi točki (kaj Al/PVC lentite po 12 meseci). Kaj tabletite vo Al/PVC lentite e zabeležano nivno omeknuvanje vehe po 3 meseci, taka što cvrstinata i frijabilnosta kaj ovie tableti nemožeše da se opredeli. Kaj ovie tableti i tabletite vo stakleno šiše se zabeležuva i zgolemuvanje na vlagata, što rezultira so namaluvanje na sodržinata na AA pod 90 %. Pomalo zgolemuvanje na vlagata, a so toa i pomalo namaluvanje na AA (96,87 po 12 meseci) e zabeležano i kaj tabletite vo PP kontejnerite za tableti.

Na slika 2 e pretstavena sodržinata na AA po sledenje na stabilnosta pri 30°C ± 2°C/65 % RH ± 5%. Od slikata se gleda deka sodržinata na AA kontinuirano opagja kaj tabletite vo Al/PVC lentite i vo staklenoto šiše. Vrednostite na AA kaj tabletite vo ovie dve pakovanja se pod 90 %, odnosno nezadovoljitelni.

Kvalitetot na tabletite e sleden i pri zabrzani uslovi na stareenje pri 40°C± 2°C/ 75% RH±5%. Povisokata temperature i povisokiot procent na vlaga predizvikuvaat organoleptički, fizički i hemiski promeni kaj tabletite vo odredena ambalaža. Očigledno e deka ambalažite PP kontejner i Al/PVC lenti penetriraat vlaga, zatoa što procentot na vlaga kaj ovie tableti po 6 meseci sledenje e zgolemen od 0,33 na 2,1 odnosno 3,52. Kaj tabletite vo ovie pakovanja se zabeležuva i promena na bojata i nivno omeknuvanje, poradi što nemože da se opredelat cvrstinata, frijabilnosta i raspadljivosta. Tabletite od staklenoto šiše pretrpuvaat promeni, no mnogu pomali vo odnos na PP

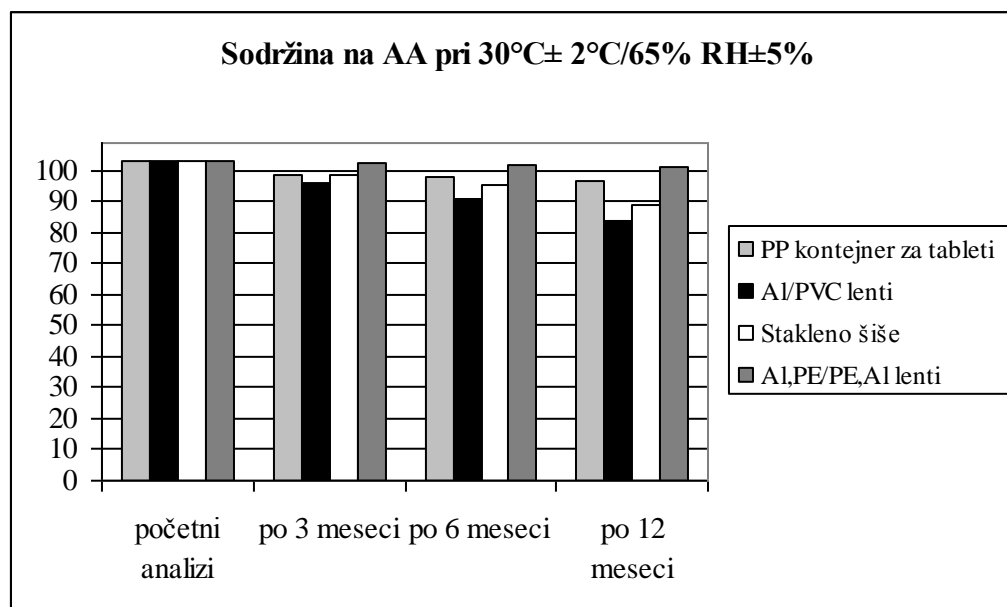
kontejner i Al/PVC lenti, dodeka promenite kaj tabletite od Al,PE/PE,Al lentite se rečisi nezabeležitelni. Rezultatite od ovie analizi se dađeni vo Tabela 3.

Sodržinata na AA po sledenje na stabilnosta pri $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/75\% \text{ RH} \pm 5$ e dađena na slika 3. Od nea se gleda deka samo kaj tabletite od Al,PE/PE,Al sodržinata na AA e rečisi nepromeneta, odnosno nad 100 %, dodeka kaj tabletite od ostanatite ambalaži sodržinata na AA e rečisi nepromeneta, odnosno nad 100 %, dodeka kaj tabletite od ostanatite ambalaži ima nejzino pomalo ili pogolemo namaluvanje. Sodržinata na AA kaj tabletite po 6 meseci sledenje e najmala vo Al/PVC lentite i iznesuva samo 20,32.

Kaj tabletite pri zabrzano stareenje na $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/65\% \text{ RH} \pm 5$ i $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/75\% \text{ RH} \pm 5$ se javuva oksidacioniot product DHAA i produktot na razgradba DKG [16].

Tabela 2. Stabilnost na tableti za djvakanje so vitamin C pri $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}/65\% \text{ RH} \pm 5\%$

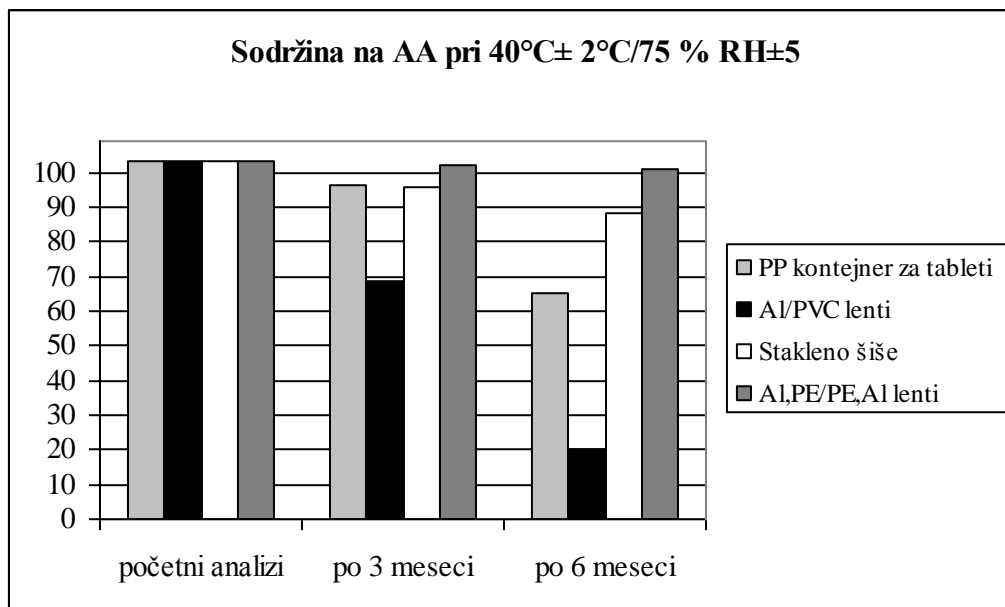
Parametri		Primarno pakovanje			
		PP kontejner za tableti	Al/PVC lenti	Stakleno šiše	Al,PE/PE,Al lenti
Boja		bela	bela	bela	bela
Cvrstina kp (N)		10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N
Frijabilnost (%)		0.6	0.6	0.6	0.6
Vreme na raspagjanje (min)		1.4	1.4	1.4	1.4
Vlaga (%)		0.33	0.33	0.33	0.33
Sodržina na AA vo %		103.5	103.5	103.5	103.5
po 3 meseci	Boja	bela	žolti točki, meki tableti	bela	bela
	Cvrstina kp (N)	10.2 kp 100.08 N	-	10 kp 98.12N	10.65 kp 104.5 N
	Frijabilnost	0.6	-	0.6	0.6
	Vreme na raspagjanje (min)	1.4	-	1.4	1.4
	Vlaga (%)	0.42	2.23	0.4	0.33
	Sodržina na AA vo %	98.88	95.9	98.8	102.3
po 6 meseci	Boja	bela	Temno žolti točki, meki tableti	bela	bela
	Cvrstina kp (N)	9.5kp 93.21N	-	10 kp 98.12N	10.65 kp 104.5 N
	Frijabilnost	0.8	-	0.7	0.6
	Vreme na raspagjanje (min)	1.55	-	1.5	1.4
	Vlaga (%)	0.56	2.42	0.5	0.33
	Sodržina na AA vo %	97.8	90.8	95.6	102.2
po 12 meseci	Boja	bela	Kafeavi točki, meki tableti	žolti točki,	bela
	Cvrstina kp (N)	9kp 88.3 N	-	9.2kp 90.2 N	10 kp 98.12N
	Frijabilnost	0.8	-	0.9	0.6
	Vreme na raspagjanje (min)	1.6	-	1.6	1.45
	Vlaga (%)	0.6	2.53	0.8	0.4
	Sodržina na AA vo %	96.87	83.87	88.87	101.51



Sl. 2 Sadržina na AA vo tableti za djvakanje so vitamin C pri 30°C± 2°C /65 % RH ± 5%

Tabela 3. Stabilnost na tabletite za djvakanje so vitamin C pri 40°C± 2°C/75 % RH ± 5%

Parametri		Primarno pakovanje			
		PP kontejner za tableti	Al/PVC lenti	Stakleno šiše	Al,PE/PE,Al lenti
Boja		bela	bela	bela	bela
Cvrstina kp (N)		10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N	10.65 kp 104.5 N
Frijabilnost (%)		0.6	0.6	0.6	0.6
Vreme na raspagjanje (min)		1.4	1.4	1.4	1.4
Vlaga (%)		0.33	0.33	0.33	0.33
Sadržina na AA vo %		103.5	103.5	103.5	103.5
po 3 meseci	Boja	žolti točki	žolti točki, meki tableti	žolti točki	бела
	Cvrstina kp (N)	9kp 88.3 N	-	9kp 88.3 N	10 kp 98.12N
	Frijabilnost	1.2	-	1	0.6
	Vreme na raspagjanje (min)	1.5		0.9	1.45
	Vlaga (%)	0.8	2.73	0.7	0.4
	Sadržina na AA vo %	96.5	68.5	95.6	102.1
po 6 meseci	Boja	meki, kafeavi tableti	meki, kafeavi tableti	žolti točki	žolti točki
	Cvrstina kp (N)	-	-	8 kp 78.496 N	9kp 88.3 N
	Frijabilnost	-	-	1.5	1.3
	Vreme na raspagjanje (min)	-	-	1.5	1.45
	Vlaga (%)	2.1	3.52	0.9	0.8
	Sadržina na AA vo %	65.24	20.32	88.1	100.82



Sl. 3 Sadržina na AA vo tableti za djvakanje so vitamin C pri 40°C± 2°C/75 % RH±5%

Zaključok

Vo ovoj trud preku povehe analizi izvršen e izbor na najsoodvetna primarna ambalaža na tableti za djvakanje so vitamin C. Koristeni se četiri vida na primarna ambalaža: PP kontejner za tableti, lenti od Al/PVC, stakleno šiše i lenti od Al,PE/PE,Al. Za da se utvrdi najsoodvetnata ambalaža, sleden e kvalitetot na tabletite pri sobna temperature, odnosno 25°C± 2°C/60 % RH ± 5% i pri zabrzano starenje na 30°C± 2°C/65 % RH ± 5% i na 40°C± 2°C/75 % RH ± 5%. Pri ovie uslovi sledena e stabilnosta na tabletite od nivnoto proizvodstvo, po 3 meseci, po 6 meseci i po 12 meseci. Sledeni se povehe parametri: boja, cvrstina, frijabilnost, raspadljivost, vlaga, sadržina na AA i dr. Ipituvanjata pokazuvaat deka, samo ambalažata od Al,PE/PE,Al e pogodna za pakovanje na ovoj vid tableti. Samo kaj tabletite vo ovoj vid ambalaža ne doagja do namaluvanje na AA, odnosno ne nastanuvaat bitni organoleptički fizički i hemiski promeni.

Literatura

1. Avis K.E; Lieberman H.A.; Lachman L. *Pharmaceutical dosage forms" Vol 1*, Marcel Dekker: New York 1992
2. Aulton M.E. , *"Pharmaceutics: The Science of Dosage Form Design 2 edition"*, Churchill Livingstone: Oxford 2002
3. Anitra C.C; Balz F. " *Toward a new recommended dietary allowance for vitamin C based on antioxidant and health effects in humans*" The American Journal of Clinical nutrition, 1999, 69(6), 10867-1107

4. Walter L. , *"Pharmaceutical codex: Principles and Practice of Pharmaceutics (British Pharmaceutical Codex)12 edition"* The Pharmaceutical Press: London,1994
5. Gibson M. *Pharmaceutical Preformulation and Formulation: A Practical guide from candidate drug selection to commercial dosage form* Interpharm/CRC London, 2004
6. ICH Topic Q 6 A , *Note for guidance specifications:Ttest procedures and acceptance criteria for new drug products: chemical supsances (CPMP/ICH/367/96)*, European Medicines Agency: London 2000
7. ICH Q1A(R2) *Stability testing guidelines: Stability testing of new drug substances and products*, European Medicines Agency: London 2003
8. ICH Q1E *Evaluation of stabilty data*, European Medicines Agency: London 2004
9. QAS/04.109 *Proposal to waive in vivo bioequivalence requirements for the who model list of essential medicines immediate release, solid oral dosage forms*, World Health Organization:Geneva, 2005
10. Carstensen J.T., Rhodes C.T."*Drug Stability Principles and Practices*" Third edition, Marcel Dekker: New York 2000
11. Rubin S.H., DeRitter E., Johanson J.B.," *Stability of Vitamin C (Ascorbic acid) in Tablets*", Journal of Pharmaceutical Science 1976, 65(7), 963-968
12. Robert B. W. , "*Color Stability of Ascorbic Acid Tablets Measured by Light Reflectance*" Journal of Pharmaceutical Science 1967, 56(9), 1169-1173
13. USP 29–NF 24 (The United States Pharmacopeia 29–National Formulary 24), U.S.P.Convention, Inc. meeting at Washington, 2006, pp 1216
14. USP 29–NF 24 (The United States Pharmacopeia 29–National Formulary 24), U.S.P.Convention, Inc. meeting at Washington, 2006, pp701
15. USP 29–NF 24 (The United States Pharmacopeia 29–National Formulary 24), U.S.P.Convention, Inc. meeting at Washington, 2006, pp 731
- 16.Esteve M.J., Farre R., FRigola A., Garcia-Cantabella J.M. "*Determination of ascorbic and dehydroascorbic acid in blood plasma and serum by liquid chromatography*" Journal of chromatogtaphy B,1997, 688, 345-349.



**CONFIRMATION OF METHOD FOR THE DETERMINATION OF BIOTIN IN
MOLASSES BY COMMERCIAL YEAST *SACCHAROMYCES CEREVISIAE***

**POTVRDA METODE ODREĐIVANJA BIOTINA U MELASI KOMERCIJALNIM
KVASCEM *SACCHAROMYCES CEREVISIAE***

Irena Došenović¹, Eva Lončar², Senka Grujić¹, Mirjana Došenović³

¹ Health Polytechnic of Professional Studies in Belgrade, Zemun

² Faculty of Technology, University of Novi Sad

³ Agency for data processing P. SOUTH, Petrovaradin

¹ Visoka zdravstvena škola strukovnih studija u Beogradu, Zemun

² Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

³ Agencija za obradu podataka P.SOUTH, Petrovaradin

jimmyns@eunet.rs; eval@uns.ac.rs; mirjanadosenovic@hotmail.com;

Abstract

*Method for determining biotin by commercial yeast *Saccharomyces cerevisiae* can be recommended for operational quality control of molasses used in the production of baker's yeast, or the determination of biotin in molasses, which is a growth factor of the yeast, for the following reasons: it is used production strain of yeast, there is no specific preparation of molasses, the method is highly sensitive and precise.*

This paper presents experimental data and estimates which are set each of the analytical parameters: precision, accuracy, selectivity, linearity and range of linearity, detection limit, quantitation limit, robustness.

The method was accepted by the Department for Standardization of the Serbian state for the standard method for determining biotin in molasses.

*Key words: biotin, molasses, *Saccharomyces cerevisiae*, quantitative determination.*

Izvod

*Metoda određivanja biotina komercijalnim kvascem *Saccharomyces cerevisiae* se može preporučiti za pogonsku kontrolu kvaliteta melase koja se koristi u proizvodnji pekarskog kvasca, odnosno za određivanje sadržaja biotina u melasi, koji je faktor rasta ovog kvasca, iz sledećih razloga: koristi se poroizvodni soj kvasca, nema posebne pripreme melase, metoda je veoma osetljiva i precizna. U ovom radu su prikazani eksperimentalni podaci i proračuni koji utemeljuju svaki od analitičkih parametara: preciznost, tačnost, selektivnost, linearnost i opseg linearnosti, granica detekcije, granica kvantitativnog određivanja, robusnost.*

Metoda je prihvaćena od strane Zavoda za standardizaciju države Srbije za standardnu metodu određivanja biotina u melasi.

*Ključne reči: biotin, melasa, *Saccharomyces cerevisiae*, kvantitativno određivanje.*

Uvod

Svaka upotrebljena analitička metoda mora biti potvrđena (Method validation) sa krajnjim ciljem da se pruže dokazi o tačnosti, pouzdanosti i reproduktivnosti te metode u datom primeru.

Metoda koja se predlaže za upotrebu mora biti detaljno i u potpunosti opisana. Moraju biti navedeni razlozi za njenu upotrebu i priložena dokumentacija koja ukazuje na potvrđenost metode. Predlog je podeljen na tri dela:

1. Osnovni razlozi za upotrebu metode

U ovom delu se mora obrazložiti namena upotrebe kao i odgovor analitičke metode. U izboru metode pažnja se poklanja nekom ili svim sledećim kriterijumima: tačnost, preciznost, osetljivost, selektivnost, robusnost, rigidnost, količina i raspoloživost uzorka, sadržaj analita u uzorku, analitičko vreme, raspoloživa oprema i cena. Ovi kriterijumi nisu međusobno nezavisni, tako da obično treba naći prihvarljiv balans među njima. Obično, najvažniji opisani kriterijum je tačnost i najbolja metoda je ona koja daje najtačnije rezultate.

Rad sa malim količinama analita ili uzorka ili poboljšanje selektivnosti obično dolazi na račun preciznosti. Pokušaj da se smanje cena i vreme analize mogu smanjiti tačnost. Ako je potreba za rezultatom hitna, analitičko vreme može postati kritični faktor.

Najbolja metoda je ponekad diktirana količinom uzorka. Analiziranje uzorka sa kompleksnim matriksom može zahtevati metodu sa najboljom selektivnošću za odstranjivanje smetnji. Uzorci u kojima je analit prisutan kao trag ili ultra trag ponekad mora biti analiziran koncentracionom metodom. Ako je količina uzorka ograničena, onda izabrana metoda ne sme zahtevati veliku količinu uzorka [1].

Metoda određivanja biotina komercijalnim kvascima *Saccharomyces cerevisiae* se može preporučiti za pogonsku kontrolu kvaliteta melase koja se koristi u proizvodnji pekarskog kvasca, odnosno za određivanje sadržaja biotina u melasi, koji je faktor rasta ovog kvasca iz sledećih razloga:

- koristi se proizvodni soj kvasca za analizu biotina,
- nema posebne pripreme melase,
- metoda je veoma osetljiva i precizna.

2. Predložena analitička metoda

Obuhvata kompletan opis analitičke metode sa detaljima tako da je lako može ponoviti izvežbana osoba [2].

3. Podaci

Ovaj deo mora sadržati temeljnu i potpunu dokumentaciju o potvrđenosti analitičke metode. Mora imati eksperimentalne podatke i proračune koji utemeljuju svaki analitički parametar. Ti parametri su sledeći: preciznost, tačnost, selektivnost, linearnost i opseg linearnosti, granica detekcije, granica kvantitativnog određivanja i robusnost [3].

Materijal i metode

Kao test mikroorganizmi korišćeni su komercijalni pekarski kvasac *Saccharomyces cerevisiae* dva domaća proizvođača „A” i „B”.

Za pripremu standardnih rastvora biotina korišćen je D(+)-biotin ($C_{10}H_{16}N_2O_3S$; $M=244,31\text{g/mol}$), p.a. kvaliteta (E. Merck, Darmstadt). Primenjena je modifikovana metoda Danielsena i Eriksena za

određivanje aktiviteta biotina u sirovinama za fermentaciju [2].

Rezultati i diskusija

Preciznost definiše reproduktivnost rezultata, odnosno stepen slaganja rezultata analize koja je izvedena sa više paralelnih proba istog homogenog uzorka pod istim uslovima (izvođač, aparatura, laboratorija, vrsta mikroorganizma, način i vreme pripreme suspenzije mikroorganizma za inokulaciju).

Za mali set merenja n , preciznost se izražava standardnom devijacijom (Standard Deviation, SD ili s), i varijansom s^2 (Variance), ili relativnom standardnom devijacijom, RSD. RSD% se naziva koeficijet varijacije, CV.

Analizom rezultata vrednosti koeficijenta varijacije može se zaključiti da su one za kvasac „A” prosečno 8,25%, a za kvasac „B” prosečno 4,46%. S obzirom na to može se reći da je primenjena metoda precizna.

Ponovljivost (repeatability) i *reproduktivnost* (reproducibility) su različita merila preciznosti [4].

Prema ISO (International Organization for Standardization) preporukama ponovljivost ukazuje na blizinu pojedinačnih rezultata dobijenih istom metodom na identičnom test materijalu pod istim uslovima (istraživač, aparatura, laboratorija) u kratkom vremenskom periodu. Analogno, reproduktivnost ukazuje na blizinu pojedinačnih razlika dobijenih istom metodom na identičnom test materijalu pod različitim uslovima, npr. različite laboratorije, izvođači, oprema i vreme.

S obzirom da su prikazani rezultati dobijeni istom metodom, na istim uzorcima melase, pod istim uslovima, tj. isti su izvođač, aparatura i laboratorija možemo govoriti o ponovljivim rezultatima.

Tačnost (accuracy) označava slaganje između dobijenih rezultata ili njihove srednje vrednosti i onog što se smatra da je prava ili tačna vrednost, odnosno to je odstupanje od prave vrednosti.

Za pravu vrednost uzete su mase biotina $0,0400\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (T_3), $0,0800\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (T_2) i $0,1200\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (T_1), odnosno mase biotina u intervalu i veće od onih u standardnim rastvorima biotina korišćenim za standardnu krivu $0,1000\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (S_1), $0,0500\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (S_2), $0,0250\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (S_3) i $0,0125\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (S_4). Analiza je izvedena u pet ponavljanja.

Srednje vrednosti prečnika zone rasta kvasca u zavisnosti od koncentracije biotina u standardnim rastvorima dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Srednje vrednosti prečnika zona rasta kvasca u zavisnosti od koncentracije biotina u standardnim rastvorima

Koncentracija biotina, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	S_1 0,10	S_2 0,05	S_3 0,025	S_4 0,0125	T_1 0,12	T_2 0,08	T_3 0,04
Prečnik zone rasta (mm)	24,86	23,28	21,60	19,78	25,33	24,35	22,54

Rezultati odstupanja, izraženi kao % iskorišćenja ili ponovljivosti (recovery) u odnosu na dodatu pravu vrednost biotina, dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Rezultati odstupanja od prave vrednosti sadržaja biotina

Dodato biotina $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Nađeno biotina $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Iskorišćenje %
0,0400	0,0385	96,25
0,0800	0,0795	99,38
0,1200	0,1190	99,17

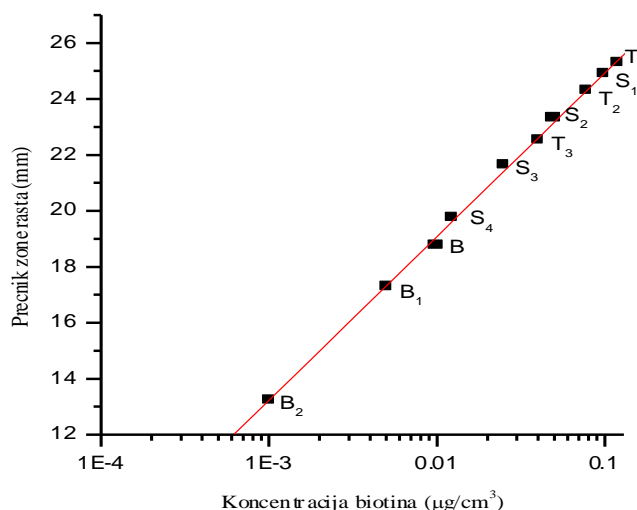
Kako se iz tabele 2. vidi iskorišćenja su iznad 95% biotina, što govori da je primenjena mikrobiološka metoda određivanja biotina u melasi komercijalnim kvascem *Saccharomyces cerevisiae* vrlo tačna analitička metoda.

Selektivnost ukazuje na mogućnost analitičkog postupka da se odredi ispitivana supstanca, (analit) pored ostalih prisutnih u uzorku. Ponekad se koristi i izraz *specifičnost*. To ukazuje da druge komponente koje nisu ispitivano jedinjenje ne utiču na rezultat analize. Ovaj parametar nije posebno ispitivan, jer je iz literature poznato da rast kvasca *Saccharomyces cerevisiae* pored biotina stimulišu i druga biotinilovana jedinjenja koja čine tzv. aktivnost biotina sirovine odnosno melase, a prisutna su u melasi.

Linearnost i opseg linearnosti su definisani intervalom donjeg i gornjeg nivoa koncentracije ispitivane supstance koja ima smisla i u kome se lako postiže preciznost, linearnost i tačnost primenjenog analitičkog postupka.

Testiranjem zavisnosti prečnika zone rasta kvasca od koncentracije biotina u podlozi, preko polinoma oblika $y=A+B_1x+B_2x^2$ a na osnovu podataka iz tabela 1. i 3., dobijaju se sledeće vrednosti koeficijenata: $A=30,64366$; $B_1=5,6922$; $B_2=-0,04121$. S obzirom na vrednost koeficijenta B_2 , može se reći da se prečnik zona rasta kvasca linearno menja sa koncentracijom biotina u podlozi.

Prema podacima iz tabela 1. i 3., na slici 1. prikazana je linearna zavisnost prečnika zone rasta kvasca od koncentracije biotina u standardnim rastvorima unetim u podlogu.



Slika 1. Zavisnost prečnika zone rasta kvasca od koncentracije biotina u podlozi

Oznake su kao u Tabeli 1. i 3.

Iz slike 1. je očigledno da je linearnost izvanredna u intervalu koncentracija biotina 0,001-0,1200 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Koeficijent korelacije linearne zavisnosti je 0,99943. Ovaj opseg je dovoljan za naše analize s obzirom da se sadržaj biotina u ispitivanim melasama kreće od 0,02951 do 0,08465 $\mu\text{g}/\text{g}$ melase. Naime, interval ispitivanih koncentracija je čak veći od intervala srednja vrednost sadržaja ispitivanog jedinjenja $\pm 50\%$, koji se inače uzima pri ispitivanju ovih parametara.

Granica detekcije je najniža koncentracija ili količina analizirane supstance koja se može utvrditi (detektovati) sa relativnom sigurnošću datim analitičkim postupkom.

Za određivanje granice detekcije pripremljeni su sledeći rastvori D(+)-biotina:

B-10 ng/cm^3 , B₁-5 ng/cm^3 , B₂-1 ng/cm^3 , B₃-0,5 ng/cm^3 , S₃-25 ng/cm^3 , S₄-12,5 ng/cm^3 .

U tabeli 3. su dati rezultati celokupnog oglada.

Tabela 3. Prečnici zone rasta kvasca u zavisnosti od koncentracija biotina u standardnim rastvorima biotina

Rastvor biotina ng/cm^3	S ₃ 25	S ₄ 12,5	B 10	B ₁ 5	B ₁ 5	B ₂ 1	B ₂ 1	B ₃ 0,5
I Petri kutija								
R, mm	21,50	20,00	19,20	16,50	16,50	13,50	13,10	+
	21,00	20,50	19,10	17,00	16,50	13,50	13,10	+
	21,50	19,50	19,50	17,50	17,00	13,00	13,50	+
	21,50	20,10	19,50	16,50	17,10	13,10	13,00	+
II petri kutija								
R, mm	21,50	19,20	18,20	17,50	18,00	13,00	12,50	+
	21,50	19,30	18,30	17,50	17,50	12,50	13,00	+
	21,40	19,30	18,20	17,50	17,10	12,50	13,00	+
	21,50	19,20	18,50	18,00	17,50	12,50	13,50	+
III petri kutija								
R, mm	22,20	20,30	18,50	17,10	18,10	14,00	14,00	+
	21,50	20,50	19,10	17,10	17,50	13,50	14,00	+
	21,50	21,00	19,20	17,50	17,50	13,50	13,20	+
	21,50	20,60	18,50	17,50	18,10	13,60	13,50	+
Srednja vrednost R, mm	21,51	19,91	18,81	17,27	17,37	13,18	13,28	

R-prečnik zone rasta kvasca

Iz prikazanih rezultata proizilazi da je granica detekcije biotina 0,5 ng/cm^3 . Pri toj koncentraciji biotina, posmatranjem golim okom teško se uočavala izuzetno slaba beličasta nepravilna zona rasta kvasca, čiji prečnik nije bilo moguće izmeriti. U tabeli 3. je postojanje rasta kvasca i pri ovoj koncentraciji biotina označeno plusem (+).

Granica kvantitativnog odedivanja ili granica oređivanja je najniža koncentracija analita, koja se može još odrediti tačno i precizno. Uvek je veća od granice detekcije.

Prema rezultatima iz tabela 1. i 3. za granicu određivanja bi se mogla uzeti koncentracija biotina od 0,0100 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ili 1ppb, jer je to najmanja koncentracija biotina koja još ima linearan odziv i uklapa

se u linearnu zavisnost koncentracija biotina - zona rasta kvasca.

Testom robusnosti se ispituje uticaj operativnih parametara metode na rezultate analize.

U ovoj metodi je ispitivan uticaj više parametara: komercijalni sojevi kvasca, starost kvasca, veličina diska i alikvota, način pripreme suspenzije kvasca za inokulaciju, koncentracija suspenzije kvasca, koncentracija agara, laboratorijske kulture kvasca i način izračunavanja koncentracije biotina [2].

Kako se pokazalo, rezultati analize bitno zavise od: porekla i soja kvasca tj. da li su komercijalni kvasci ili laboratorijske kulture, starosti kvasca, koncentracije suspenzija kvasca, koncentracije agara u podlozi [2].

Za rezultate analize statističku značajnost ne pokazuju: veličina diska u podlozi i zapremina alikvota rastvora biotina i melase i način pripreme suspenzije kvasca, odnosno da li je komercijalni kvasac direktno suspendovan ili su ćelije kvasca isprane pre suspendovanja. Takođe, zamena grafičke metode očitavanja sadržaja biotina u melasi kompjuterskom obradom podataka sa Mathcad matematičkim paketom ne utiče značajnije na rezultate analize u najvećem broju urađenih analiza [2]. Zato se za ove parametre kaže da su unutar opsega robusnosti metode.

Zaključak

Primenjena metoda određivanja biotina komercijalnim kvascem *Saccharomyces cerevisiae* je tačna, precizna, sa granicom kvantitativnog određivanja od 0,0100 µg/cm³ ili 1ppb. Stoga se može preporučiti za pogonsku kontrolu kvaliteta melase koja se koristi u proizvodnji pekarskog kvasca, odnosno za određivanje sadržaja biotina u melasi, koji je faktor rasta ovog kvasca.

Metoda je prihvaćena od strane Instituta za standardizaciju Srbije, kao srpski standard SRPS E. L8. 021: 2006, pod nazivom Melasa – Određivanje sadržaja biotina (Molasses – Determination of Biotine content).

Literatura

1. Harvey, D. Modern Analytical Chemistry, Chapter 3 - The Language of Analytical Chemistry, De Pauw University, 2000, pp35-52.
2. Došenović, I. *Razvoj metoda za određivanje biotina u melasi*, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 2004, pp 33-39, 53-54, 101.
3. Huber, L. A Primer Good Laboratory Practice and Current Good Manufacturing Practice, Agilent Technologies, Waldbronn, 2002, pp 65-70.
4. Kellner, R., Mermet, J. M., Otto, M., Widmer, H. M. Analytical Chemistry, Wiley-ych, Weinheim, 1998, pp 32-33.



INVESTIGATION THE PROPERTIES AND THE POSSIBILITY OF USING A NEW TYPE OF FLY ASH AS FILLER IN POLYMER MATARIALS

V.Genadiev¹, I. Yanev²

¹Research Institute of Building Materials

²Research Institute of Building Materials

vasko_r_g@abv.bg; ivanpyanev@abv.bg

Abstract

Currently ever –often requires utilization of waste products in the industrial production different, mainly because of environmental and economic aspects. Major ecological problem worldwide is the utilization of ash from thermal power plants. We use ash from thermal power plants a specific character – they receive as a result of burning solid fuel, and with it the combustion chamber is made powdered calcium carbonate (CaCO_3). The aim is to reduce the sulfur dioxide content in flue gases. Ash (bottom and fly) are released separately in the dry state.

In our conducted research ashes are characterized by: chemical composition, infrared spectroscopy, granulometric composition, differential thermal analysis (DTA) and others.

We investigated the possibility of using ash as fillers for polymer composites, as are certain physical and mechanical properties. Depending on the results are made concrete proposals for application areas of the resulting polymer composites filled with fly ash.

By using ash from thermal power plants for obtaining polymer composites hope to achieve good ecological effect and new products for the construction.

Key words: fly ash, polyurethane, chemical composition

INTRODUCTION

A steadily increasing volume of industrial and civil building finish required a large amount of various building materials. Successfully resolve this issue and requires the use of local raw materials, especially various industrial wastes. Annually from power plants dropped millions of tons of ash, occupying large areas of fertile land, and for driving them and build them spend a lot of money. this requires a number of studies and experiments to find their use. finding ways for their implementation involves various fields.

Under ash means products with particle size less than 0,15 mm, resulting from the combustion of solid fuels.

In (1) the authors use fly ash in combination with rubber crumbs as filler in the cement mixture to obtain construction materials. Here showed that the addition of rubber crumbs reduces compressive strength of composites, whereas the addition of ash resulting increase in physical and mechanical characteristics.

Found in the literature works relating to the modification of cement mixtures and cement mortars depending on the requirements and application in a given area [2, 3, 4 and 5].

Fly ash is widely used as fillers for plastic materials such as epoxy resins, polyethylene, polyurethanes and others. in (5) fly ash used as filler in epoxy resins, having found that with increasing amount of their compressive strength increases, unlike the resistance to shock, which decreases with increasing filler analysis. Therefore very often not only ash filler but used in combination with another booster supplement.

The addition of glass fibers [5] to consider a composite system increases both the compressive strength and the impact resistance. In [6] of the epoxy filler composition using blended butadiene acrylonitril copolymer and fly ash.

The addition of fly ash to polyethylene leads to increasing in light tensile strength of polyethylene [7]. Adding fly ash to epoxy resins in some cases leads to a reduction in tensile strength, hardness and density of the composite [8].

MATERIALS AND EXPERIMENTAL PART

Used in this study, fly ash derived from combustion of finely ground mixture of petrocoks and coal in a fixed proportion. To neutralize the sulfur oxides to fuel mixture is brought down to ground calcium carbonate particle size. As a result of emerging physical-chemical processes is formed mainly of calcium sulfate, calcium oxide and remains partially undigested calcium carbonate. Excess of calcium carbonate is needed to be ensured to the maximum extent capture of sulfur oxides. Generated larger grains fall to the bottom of the boiler (bottom ash), but fine particles are entrained by exhaust gases and are caught in the boiler electrical filter - fly ash.

Studied ash were characterized by chemical composition according to BS EN 196-2. It was also determined particle size distribution. Fly ash is introduced into the polyurethane system used to glue floor according BS EN 14293.

Also, the resulting polymer composites were determined and ruggedness Graciela according to BDS 6753-78, the density according to EN 435 and tensile strength according to BS ISO 37.

RESULTS AND DISCUSSION

As described standard methods defined chemical composition of fly ash studied.

Table1. Chemical composition of fly ash used.

Number of indicators	Indicator	Value %
1	Loss of ignition at 1000°C	7,56
2	Contents SiO ₂	6,08
3	Contents на Fe ₂ O ₃	1,64
4	Contents Al ₂ O ₃	2,86
5	Contents CaO	58,92
6	Contents MgO	0,47
7	Contents SO ₃	22,28
8	Reactive SiO ₂	4,49
9	Chlorides	0,14
10	Reactive CaO	30,32
11	Contents Na ₂ O	0,37
12	Contents K ₂ O	0,11
13	Contents of free CaO	21,53

From the data in the table shows that chemically analyzed lyatshti ash are different from those obtained from traditional coal-fired thermal power plants. Losses on ignition at 1000°C are less studied in ash and additional analysis conducted shows that due to the content of incomplete burned coke, calcium carbonate no decarbonation and possibly from decomposition of calcium sulfate entities. In common ash, no content of calcium sulfate and the amount of unburnt carbon is sometimes strikingly high, suggesting a lowered efficiency. The presence of calcium sulfate, calcium carbonate, calcium oxide is a free show in Figure 1, which is presented by analyzing DTA.

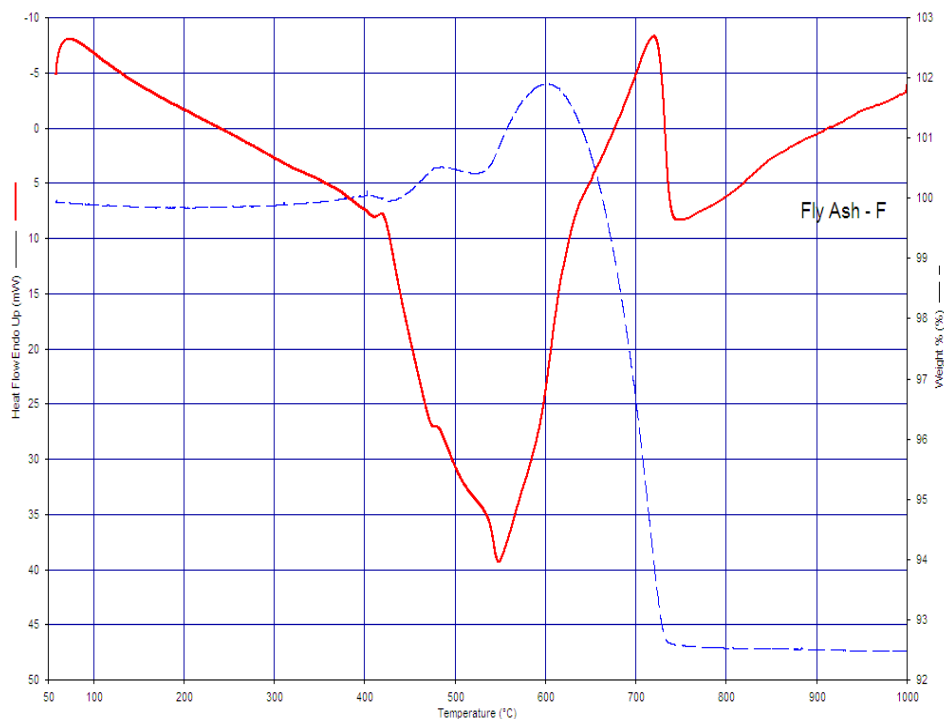


Figure 1. DTA analysis of fly ash studied.

The content of calcium sulfate is confirmed by research carried petrography not specified.

Sulfur dioxide in flue gases of thermal power is limited to the requirements of European norms as a result of the introduced method of capture, through the formation of calcium sulfate. Thus achieving an improvement of environmental standards of waste gas.

On investigated fly ash was removed infra-red spectrum presented in Figure 2, confirmed the data obtained from chemical composition.

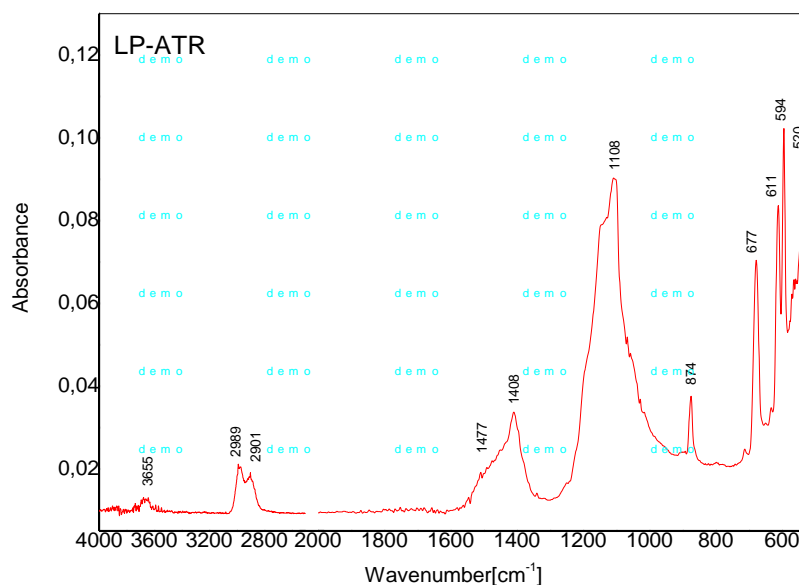


Figure 2. Infrared spectrum of fly ash.

Polymer materials are characterized by their various properties and wide range of applications in households and industry.

Using them in an area requiring filling with different fillers such as unlimited, quartz sand, soot, ash and others.

Polyurethanes are used to receiving almost all technical applicable polymeric materials, thermoplastics and fibers, elastomers, paints and varnishes, adhesives, solid and liquid foam polyurethanes.

Were certain physical and mechanical characteristics of the studied polymer composites and their density - the results are presented in Table 2.

Table 2. Physico-mechanical properties of polyurethane polymer composites containing fly ash.

Contents of ash, %	Tensile strength MPa	Residual elongation %	Density g/sm ³
0	5,5	35	1,47
15	4,0	20	1,45
20	3,0	20	1,30
25	2,8	20	1,38

From the results observed namlyavane tensile strength of composites, with increasing amounts of ash. Also noted receipt of the pores in the polyurethane, which leads us to suppose that ash blowing polyurethane.

It was decided to experiment, tested polymer composites can be used as adhesive for parquet. Was determined shear strength of these adhesives according to EN 14293 4.7. The results, as well as minimum requirements are perceptions in Table 3.

Table 3. Shear strength of the investigated composites

Contents on ash, %	Shear strength MPa	Requirement according to BDS EN 14293 MPa
0	2,05	0,5
15	2,28	0,5
20	2,53	0,5
25	2,64	0,5

The highest shear strength is poluchva in polymer composite with the highest content of filler. There is also a direct relationship, that with increasing filler increases and shear strength. It should be pointed impression that all tested stock cover the minimum requirement according to BS EN 14293, which allows the use of 25% ash as filler.

CONCLUSIONS

As a result of research and obtained results can be drawn:

1. In its chemical composition is found that fly ash studied belong to type "alkaline ash, which is mainly determined by the high content of CaO;
2. Chemical composition of fly ash was also confirmed by IR and DTA made analysis;
3. It is the application of fly ash as filler in polyurethane composite adhesive used for flooring.

REFERENCIS

1. Stamenov S., Lehchanska., Cholakov M., „Use of ash from thermal power plants in construction” “Technika”, Sofia, 1967;
2. Crouch, L.K., Hewitt, R., Byard, B., - High Volume Fly Ash Concrete. World of Coal Ash (WOCA). Covington, Kentucky, USA;
3. Baba, A., Kya, A., 2004. “Leaching characteristics of fly ash from thermal power plants of Soma and Tunsbilek”, Environmental Monitoring and Assesment 91 (1), 2004, pp 171-181;
4. Bilodeau, A., Malhotra, V.M., 2000. “High volume fly ash system: concrete solution for sustainable development. ACI materials Journals 97, 2000, pp 41-48;
5. Cokca, E., Yilmaz, Z., 2004. Use of rubber and bentonite added fly ash as a liner material. Waste management 24, 2004, pp 153-161.



CALCULATION OF CARBON FOOTPRINTING – MAKING THE INVISIBLE VISIBLE

ПРЕСМЕТКА НА „CARBON FOOTPRINTING“ – ДА ГО НАПРАВИМЕ НЕВИДЛИВОТО ВИДЛИВО

Dijana Capeska Bogatinoska¹, Vineta Srebrenkoska², Mile Gjorgjioski³, Mirjana Trompeska⁴

Дијана Ц. Богатиноска¹, Винета Сребренкоска², Миле Ѓорѓиоски³, Мирјана Тромпеска⁴

¹ 11 Oktomvri Eurokompozit AD Prilep, R. Makedonija

² University Goce Delcev, Faculty of Technology, Stip, RM

³ Omnia Computers, Prilep, RM

⁴ OU Kiril i Metodij, s. Kanatlarci, RM

¹ 11 Октомври Еурокомползит АД Прилеп, Р. Македонија

² Универзитет Гоце Делчев, Штип, Р.М., ³ Омниа Компјутери, Прилеп, РМ

⁴ ОУ Кирил и Методиј, с. Канатларци, РМ

finance@eurokompozit.com.mk; vineta.srebrenkoska@ugd.edu.mk;
mile.gjorgjioski@omniacomputers.com; mirjanatrompeska@yahoo.com

Abstract

Climate change is recognized as a serious global environmental problem with serious consequences for our social and economic infrastructure. The greenhouse gas (GHG) emissions that cause climate change are emitted mainly from burning fossil fuels. In order to affect climate change, GHG emissions must be measured and reduced. A new term "carbon footprint" has been coined, to describe the quantity of CO₂ and other greenhouse gas (GHG) emissions emitted directly and indirectly by any individuals, companies, events, products or services. There is a number of standard methodologies for calculating carbon footprint. The basic calculation of carbon footprinting is a quick exercise, but in some other cases, when the organization calculates some indirect emissions or the emissions from particular product, a software for that purpose is available. Calculating a carbon footprint is a useful exercise only as a part of a complete environmental management system.

Key words: carbon footprinting, greenhouse gas, climate change, sustainable development

Анстракт

Климатските промени претставуваат сериозен глобален проблем кој се однесува на животната средина, со сериозни последици на нашата социјална и економска инфраструктура. Гасовите кои го предизвикуваат ефектот на стаклена градина (GHG) и кои ги предизвикуваат климатските промени, воглавно настануваат при согорување на фосилните горива. Со цел да влијаеме врз климатските промени, мора да ја измериме и намалиме емисијата на GHG гасовите. Воведен е нов термин "carbon footprint", за да се опише количината на CO₂ и другите GHG директни и индиректни емисии од страна на поединци, компании, настани, производи или услуги. Постојат повеќе стандардни методи за пресметка на „carbon footprint“. Во некои случаи пресметката е лесна задача но во некои други случаи, кога организацијата сака да пресмета некои индиректни емисии или емисии од одредени производи, постои софтвер за таа намена. Оваа пресметка наоѓа практична примена само како дел од системот за целокупно управување со животната средина.

Клучни зборови: carbon footprinting, ефект на стаклена градина, одржлив развој

Introduction

Today, climate change is recognized as a serious global environmental problem. Global climate change is one of the world's most serious and complex challenges. It is the destabilization of the earth's climate system caused by an increase in the concentration of greenhouse gases (GHG) in the atmosphere. These gases absorb infrared radiation as it is reflected from the earth's surface, acting like a blanket, trapping heat, and keeping the earth warm. The earth's atmosphere has always contained GHGs, which in fact keep our planet about 30⁰ C warmer than it would be otherwise. However, since the beginning of the Industrial Revolution, the levels of GHGs in the atmosphere have grown rapidly as a result of human activities, particularly the burning of fossil fuels like coal, oil, and natural gas as an energy source. As a result of higher concentration of GHGs in the atmosphere, the earth's climate warms up. The amount of warming depends from the amount of the increase in concentration of each greenhouse gas, the radiative properties of the gases involved, and the concentration of the greenhouse gases already present in the atmosphere.

Greenhouse gases overview

Greenhouse gases affect the ability of the earth's atmosphere to retain heat. Higher greenhouse gas concentrations in the earth's atmosphere cause global warming through this 'greenhouse effect'.

Some greenhouse gases such as carbon dioxide occur naturally and are emitted to the atmosphere through natural processes and human activities. Other greenhouse gases (e.g., fluorinated gases) are created and emitted solely through human activities.

Kyoto Protocol, which originated at the 3rd Conference of the Parties to the United Nations Convention on Climate Change in 1997, has identified six greenhouse gases: Carbon dioxide (CO₂), Methane (CH₄), Nitrous oxide (N₂O), Hydrofluorocarbons (HFCs), Perfluorocarbons (PFCs) and Sulphur hexafluoride (SF₆), whose atmospheric concentrations are strongly influenced by human activity ^[11]:

- Carbon Dioxide (CO₂): Carbon dioxide enters the atmosphere through the burning of fossil fuels (oil, natural gas, and coal), solid waste, trees and wood products, and also as a result of other chemical reactions (e.g., manufacture of cement). Carbon dioxide is also removed from the atmosphere (or "sequestered") when it is absorbed by plants as part of the biological carbon cycle. It is the most significant GHG, which makes up approximately 77% of global GHG emissions. One-third of those emissions result from electricity generation and heat. Since the beginning of the Industrial revolution, atmospheric concentration of CO₂ emissions have increased by 35%, primarily as the result of burning of fossil fuels and deforestation.
- Methane (CH₄): Methane is emitted during the production and transport of coal, natural gas, and oil. Methane emissions also result from livestock and other agricultural practices and by the decay of organic waste in municipal solid waste landfills.
- Nitrous Oxide (N₂O): Nitrous oxide is emitted during agricultural and industrial activities, as well as during combustion of fossil fuels and solid waste.
- Fluorinated Gases: Hydrofluorocarbons (HFCs), Perfluorocarbons (PFCs), and Sulfur hexafluoride (SF₆) are synthetic, powerful greenhouse gases that are emitted from a variety of industrial processes. These gases are typically emitted in smaller quantities, but because they are potent greenhouse gases, they are sometimes referred to as High Global Warming Potential gases ("High GWP gases").

The most important greenhouse gas produced by human activities is carbon dioxide.

GHGs vary in their ability to trap heat in the atmosphere, some are more harmful to the climate than others. Each GHG has a “global warming potential”, or a “GWP”, which refers to its heat-trapping ability relative to that of carbon dioxide (CO₂). For example, CO₂ is the most prevalent GHG, but methane (CH₄) is 23 times more potent, thus the GWP of methane is 23 (see the table below).

Kyoto gas	GWP*	Example sources
Carbon dioxide (CO ₂)	1	Burning fossil fuels
Methane (CH ₄)	25	Cattle, landfill sites, leaks from disused mines, burning fossil fuels.
Nitrous oxide (N ₂ O)	298	Emissions from fertilized soils, burning fossil fuels.
Sulphur Hexafluoride (SF ₆)	22.800	Leaks from electrical and electronics industries.
Perfluorocarbons (PFCs)	7.390 – 12.200	Electronics industries, fire extinguishers
Hydrofluorocarbons (HFCs)	124 - 14.800	Leaks from air conditioning and refrigeration systems. LPG storage.

*Note: the ‘global warming potential’ of a gas is its relative potential contribution to climate change over a 100 year period, where CO₂ = 1 Source: IPCC (2007)

The increase of global temperature for a few degrees, have a destabilization effect on the earth’s climate system, that would result from rising sea levels, intensified weather events, habitat destruction and other climate change impact, producing an array of negative social, economic and health effects. This is a long-term problem, as CO₂ and other GHG emissions can remain in the atmosphere for decades to centuries and even longer.^[2] This needs a long-term global solution, which include all countries, regions and individuals. Understanding and addressing the full range of our impact is crucial for the effects of climate change to be minimized.

Definition of “Carbon Footprint”

“Carbon footprint” has become a widely used term and concept in the public debate on responsibility and abatement action against the threat of global climate change.

But, what exactly “carbon footprint” mean?

To answer this, we must answer a lot of other questions: *Should the carbon footprint include just carbon dioxide emissions or other greenhouse gas emissions? Should it be restricted to carbon-based gases or can include substances that don’t have carbon in their molecule (e.g. N₂O)? Should the carbon footprint be restricted to substances with a greenhouse warming potential at all?* Another type of questions include: *Does the carbon footprint needs to include indirect emissions or it is sufficient to look at just the direct, on-site emissions of the product, process or person under consideration?*

Carbon footprinting (CFP) is a term used to describe the amount of greenhouse gas (GHG) emissions caused by a particular activity or entity. It is a measure of the impact our activity have on the environment, and in particularly climate change. It relates to the amount of greenhouse gases produced in our day-to-day lives through burning fossil fuels for electricity, heating, transportation etc. Fossil fuels – made from the natural compression of million year old animal and plant remains – contain a huge store of carbon. Burning these fuels as voraciously as we do today to fuel our automobiles, airplanes and power stations, releases millions of year’s worth of carbon into the atmosphere in a relatively short amount of time. Not only does this cause problems with atmospheric pollution, because the carbon emissions produced by burning

fossil fuels are impure, but it is also thought to increase the insulation layer around the earth's atmosphere, so much so that the planet's climate is changing.

The carbon footprint is a measurement of all greenhouse gases we individually produce and has units of tones (or kg) of carbon dioxide equivalent. The footprint considers all six of the Kyoto Protocol greenhouse gases.

A carbon footprint is made up of the sum of two parts: the primary footprint and the secondary footprint. The **primary footprint** is a measure of our direct GHG emissions. Direct GHG emissions sources are often easy to identify – for example burning fossil fuels for electricity generation, heating and transport. We have direct control of these. The **secondary footprint** is a measure of indirect GHG emissions from the entire lifecycle of products we use – from their manufacture to their eventual breakdown in the ecosystem. The more we buy – the more emissions will be caused on our behalf.

We must be aware that nearly everything that we do produces greenhouse gas emissions either directly or indirectly; whether it be getting to work, watching TV or buying our lunch.

Life Cycle Assessment (LCA) and Carbon Footprinting (CFP)

The carbon footprint is a sub-set of the data covered by a more complete Life Cycle Assessment (LCA). LCA is an internationally standardized method (ISO 14040, ISO 14044) for evaluation of the environmental burdens and resources consumed along the life cycle of products; from the extraction of raw materials, the manufacture of goods, their use by final consumers or for the provision of a service, recycling, energy recovery and ultimate disposal.

One of the key impact categories considered in an LCA is climate change, typically using the IPCC characterization factors for CO₂ equivalents. Hence, **a carbon footprint is a life cycle assessment with the analysis limited to emissions that have an effect on climate change.** Suitable background data sources for the footprint are therefore those available in existing LCA databases. These databases contain the life cycle profiles of the goods and services that we purchase, as well as of many of the underlying materials, energy sources, transport and other services.

CFT is only one impact calculated by LCA. There are a number of further impact, including: Ozone Layer Depletion, Acidification, Human Toxicity, Photochemical Smog.

▪ Available Standards

- ✓ ISO 14040 – 14044 (Environmental management – Life cycle assessment). The international standards ISO 14040-14044 provide robust and practice-proven requirements for performing transparent and accepted carbon footprint calculations.
- ✓ ISO 14067 – Carbon Footprint of Products – planned to be published by 2010
- ✓ PAS 2050 – developed by BSI (British Standards) and the Carbon Trust in 2008, is a derivate of ISO 14044

Why work out a Carbon Footprint?

The increasing interest in Carbon Footprinting comes as a result of growing public awareness of global warming. The global community now recognizes the need to reduce greenhouse gas emissions to mitigate climate change. Countries, organizations and individuals alike are starting to take responsibility.

The Carbon Footprint is important because there is strong evidence that the greenhouse gases we produce are having an affect on the world's climate. Climate change is a serious problem that affects every single country and person around the world.

The Carbon Footprint is 54 percent of humanity's overall Ecological Footprint and its most rapidly-growing component ^[13]. Humanity's carbon footprint has increased 11-fold since 1961. Reducing humanity's Carbon Footprint is the most essential step we can take to end overshoot and live within the means of our planet.

When we view carbon within the broader context of the Footprint framework, it becomes clear: aggressive sustainability policies are not a romantic gift to Mother Nature or abstract humanity that come at the expense of citizens' quality of life. Indeed, they are the only way a high quality of life can be accomplished.

We use Carbon Footprinting to: reduce GHG emissions, identify cost-saving opportunities, incorporate emissions impact into decision making on suppliers, materials, product design, manufacturing processes, to demonstrate environmental/corporate responsibility leadership, to meet customer demands for information on product carbon footprints, to differentiate and meet demands for 'green' consumers etc.

Calculating a Carbon Footprint

Carbon Footprint can be made for countries, regions, companies, institutions, individuals, products, processes, services, etc.

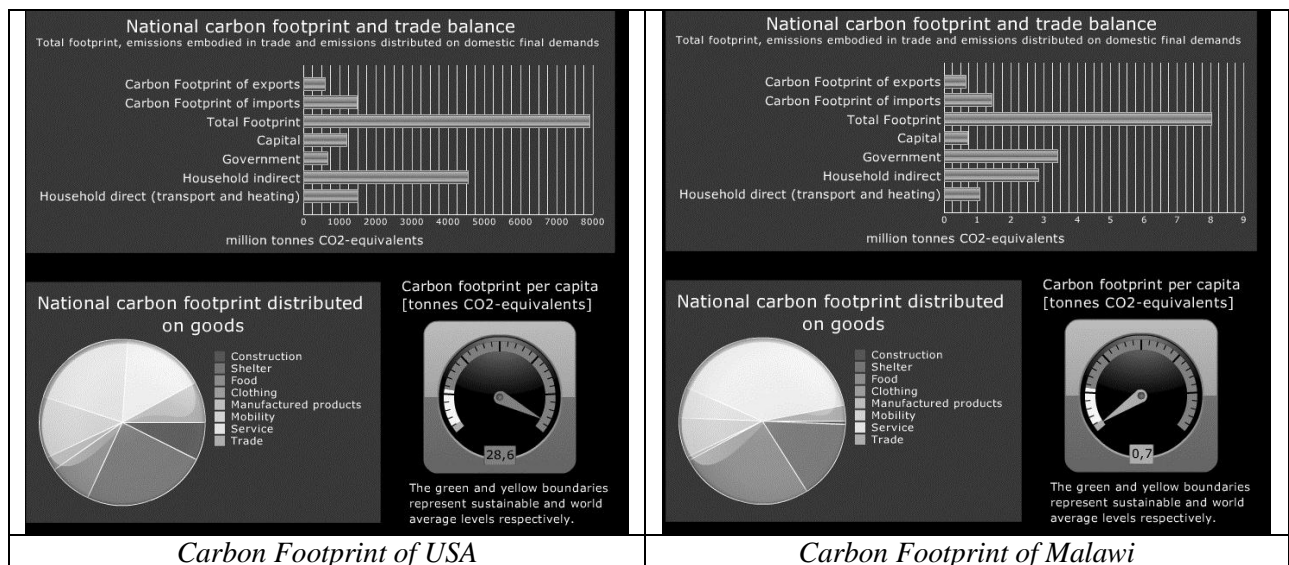
Carbon footprint methodologies range for simple online calculators to complex life-cycle analysis.

Calculating a Carbon Footprint for countries

A relative small number of countries produce the majority of human-caused greenhouse gas emissions. Together, the top 25 emitters account for an estimated 80% of global emissions.^[17]

Using, for example, the Calculator of Carbon Footprint for Nations^[9], we can calculate Carbon Footprint for different nations, and compare emissions between countries and regions all around the world.

The GHG emissions varies widely across countries, reflecting differences in economic structure, energy efficiency and fuel mix. For illustration, we give an example for a country with the highest country's footprint (USA), and a country with the lowest CFP (Malawi).



Source: www.carbonfootprintofnations.com

Fig. 1 Example of Carbon Footprint for nations

Calculating a Carbon Footprint for persons and households

Each of us, in our daily lives, contributes to the greenhouse gas emissions that are causing climate change. Yet, **there are many things each of us, as individuals or as households, can do to reduce our carbon emissions.** The choices we make in our homes, our travel, the food we eat, and what we buy and throw away all influence our carbon footprint and can help ensure a stable climate for future generations.

Measuring and reducing our emissions, we can reduce our impact on the environment and help reduce the effects of global warming.

On the picture bellow, is given CFP for one Macedonian household (with 4 people), calculated with Carbon Footprint calculator (<http://www.carbonfootprint.com/calculator.aspx>), for the period of one year:

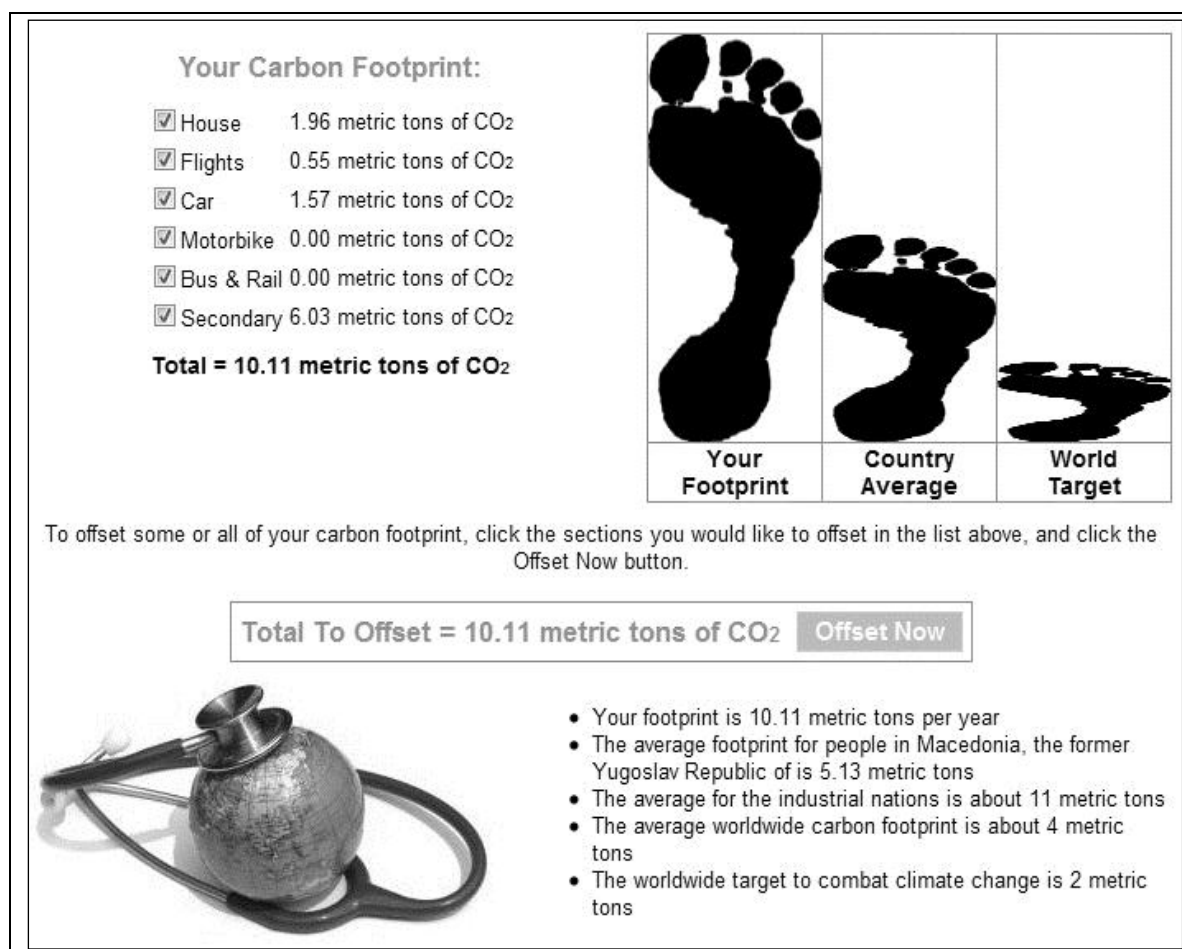


Fig. 2 Example of Carbon footprint for one Macedonian household

The average footprint for people in Macedonia is 5.13 metric tons.

Measuring and reducing our emissions, as households or individuals, we can reduce our impact on the environment and help reduce the effects of global warming.

Calculating a Carbon Footprint for organizations

The full footprint of an organization encompasses a wide range of emissions sources, from direct use of fuels to indirect impacts such as employee travel. When calculating an organization's footprint it is important to try and quantify as as much as emission sources as

possible, in order to provide a complete picture of the organization's impact.

Direct GHG emissions are emissions from sources that are owned or controlled by the company. Indirect GHG emissions are emissions that are a consequence of the activities of the company, but occur at sources owned or controlled by another company.

A carbon footprint for an organization is typically measured in tones of CO₂ equivalent per year.

1. Basic approach to carbon footprinting

A basic footprint for one organization, usually cover all direct emissions and indirect emissions from electricity as these are the simplest to manage, but exclude some of the indirect emissions which the organization does not control, for example emissions from waste, from the supply chain or from employee travel on public transport or airlines.

Calculating our company's carbon footprint is an effective way of managing energy and environmental issues. For this purpose it is likely to be adequate to understand and quantify the key emission sources through a basic process, typically including fuel, electricity and transport. On the picture bellow, is given CFP for the company "11 Oktomvri Eurokompozit" AD Prilep, Macedonia (with 452 employees), calculated with Business Carbon Footprint calculator (<http://www.carbonfootprint.com/businesscalculator.aspx>), for the period of one year:

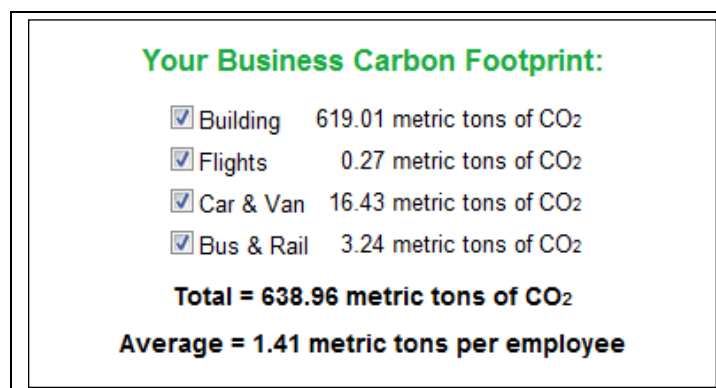


Fig. 3 Carbon Footprint for the company "11 Oktomvri Eurokompozit" AD Prilep

2. Producing a full carbon footprint

Accurate calculation of the company's or product carbon footprint requires a more detailed approach and may require specialist advice.

Companies generally calculate GHG emissions using the following steps ^[6]:

1. Identify GHG emissions sources
2. Select a GHG emissions calculation approach
3. Collect activity data and choose emission factors
4. Apply calculation tools
5. Roll-up GHG emissions data to corporate level

To produce a full carbon footprint for a company, including its products, we usually use a software for that purpose.

There are a lot of software tolls for calculating carbon footprint.

Among them, we can mention **Umberto for Carbon Footprint**, as the most powerful software tool for modeling, calculating and analyzing carbon footprint of products and companies. It is intended for industries with material and cost-intensive production, such as the chemical, semiconductor, waste management and printing industries.

New 'Umberto for Carbon Footprint' uses the latest software technology and users benefit from almost 20 years of experience and know-how in software development for material and energy flow analysis and life cycle assessment (LCA).

3.Reducing emissions

Once a company's carbon footprint has been calculated, it allows it to be monitored, managed and hopefully reduced.

Once the initial carbon footprint has been quantified, then the company should use the collected data to identify all areas where emissions can either be reduced or efficiencies improved.

Carbon footprint can be the building block for developing an effective company's strategy to address climate change. Understanding the implications of measuring and analyzing carbon footprint (of the company or product) is crucial, as it provides insight into the efficiency of material, energy and service flows across the company's operations.

Conclusion

Climate change is a recognized global environmental issue that affects all aspects of society. Carbon dioxide is recognized as a key greenhouse gas that contributes to this problem.

Calculating a carbon footprint is only the beginning of carbon management. Carbon footprint can be a useful exercise as a part of a complete environmental management system.

So, we can conclude that:

- Carbon footprint helps to introduce first life cycle thinking
- Better understanding of own processes, possibility to optimize processes or chose among alternative processes
- Give a possibility to optimize sourcing, providers, supply chain, etc.
- CFP alone can be misleading, all environmental impacts should be taken into account
- Differentiation between responsibilities of distributor and consumer is necessary - clear definition of the functional unit necessary
- Methodological challenges e.g. on allocation are the same as for an LCA
- Not clear if carbon footprint really helps at this point of time and development for reducing environmental impacts
- Full LCA case studies help to better identify priorities for product improvement

Literature

Publications:

- [1] Putt del Pino, S., Levinson, R., Larsen, J., "WRI, *Hot climate, cool commerce – A service sector guide to greenhouse gas management*", (2006)
<http://pdf.wri.org/hotclimatecoolcommerce.pdf>
- [2] Abbott, J., "What is a Carbon Footprint?", ECCM, (2008), 4-8 pp.
- [3] Herzog, T., "World Greenhouse Gas Emissions in 2005", WORLD RESOURCES INSTITUTE, (2009)
http://pdf.wri.org/working_papers/world_greenhouse_gas_emissions_2005.pdf
- [4] Houghton, J. T., "Climate change 1995: the science of climate change", Intergovernmental Panel on Climate Change, (2005)
http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=k9n8v_7foQkC&oi=fnd&pg=PP11&dq=climate+change+1995+the+science+of+climate+change&ots=Ox-IUEoPpY&sig=VoqD3ONgffGzPKFDIkAHLK8x1Ps#v=onepage&q&f=false
- [5] Wiedmann, T., Minx, J., "A Definition of 'Carbon Footprint'", (2007)
http://www.censa.org.uk/docs/ISA-UK_Report_07-01_carbon_footprint.pdf
- [6] "The Greenhouse Gas Protocol - A Corporate Accounting and Reporting Standard, Revised edition", World Resources Institute, 24-34 pp., 40-48 pp.
- [7] "EPA: Non-CO2 Greenhouse Gas Emissions from Developed Countries: 1990-2010",
<http://www.epa.gov/methane/pdfs/fulldocumentofdeveloped.pdf>, (2001)
- [8] "CARBON FOOTPRINT - what it is and how to measure it", EPLCA – European Platform on Life Cycle Assessment, (2007) http://lca.jrc.ec.europa.eu/Carbon_footprint.pdf,

Internet sites:

- [9] Carbon footprint of nations, <http://www.carbonfootprintofnations.com/index.php>
- [10] Carbon footprint Ltd, <http://www.carbonfootprint.com/index.html>
- [11] EPA – Greenhouse gas emission, <http://www.epa.gov/climatechange/emissions/index.html>
- [12] IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, <http://www.ipcc.ch/index.htm>
- [13] Global footprint network,
http://www footprintnetwork.org/en/index.php/GFN/page/carbon_footprint/
- [14] Footprinter – reduce your carbon risk,
http://www.footprinter.com/carbon_risk/carbon_footprint
- [15] Greenhouse Gas Protocol, <http://www.ghgprotocol.org/>
- [16] Carbon trust, Carbon footprinting - An introduction for organisations,
<http://teenet.tei.or.th/Knowledge/Paper/carbonfootprint.pdf>
- [17] CAIT – Climate Analysis Indicators Tool, <http://cait.wri.org/> and
http://cait.wri.org/downloads/CAIT_7.0_COP15.pdf
- [18] Carbon trust, <http://www.carbontrust.co.uk/cut-carbon-reduce-costs/calculate/footprint-calculator/pages/footprinting-tools.aspx>
- [19] Wikipedia, Greenhouse gas, http://en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse_gas
- [20] Small Firms Association (SFA), "Carbon Footprint", (2007)



PET PACKAGING CHARACTERIZATION BY MEANS OF DIELECTRIC THERMAL ANALYSIS AND IMPEDANCE SPECTROSCOPY

КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА РЕТ АМБАЛАЖА СО ДИЕЛЕКТРИЧНА ТЕРМИЧКА АНАЛИЗА И ИМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПИЈА

Dragica Chamovska, Daniela Lazova, Toma Grchev, Maja Cvetkovska

Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, R. Macedonia
dragica@tmf.ukim.edu.mk

Abstract

Chemical inertness and physical properties like adequate gas barrier, transparency, light weight and good recyclability, have made poly(ethylene terephthalate) (PET) particularly suitable in food packaging applications, especially in beverages and drinking water. However, several studies have shown the presence of compounds not expected a priori in packed food or bottled water and other beverages. One of the possible sources of these substances is a migration of constituents like monomers, catalysts, additives, degradation products, impurities in starting substances etc, from PET packaging. Therefore, migration of possible contaminants from PET, in normal and extreme conditions, is extensively studied and huge amount of data are reported elsewhere. As the migration process from plastics is closely related to the structure and physical properties of the packaging material, the aim of this work was to study structural changes of PET packaging in different media and under different conditions, and to correlate the data with the possibilities for migration of possible contaminants into the food in contact.

It was shown that both techniques, especially DETA, could indicate structural changes into the polymer material, under certain conditions related with packaging applications, which could promote migration process.

Key words: PET packaging for food, containers, BoPET foil, bottles, characterization, DETA, IS

Увод

Последните 20-ина години постојано се актуелни дебатите и истражувањата околу последиците по здравјето доколку од амбалажата мигрираат во спакуваната храна супстанции како што се, на пример: различните хемикалии кои можат да заостанат од процесот на синтеза на полимерите (мономер, иницијатори, растворувачи и сл.), како и различните додатоци во пластиката при преработката и производството на амбалажата од типот на пластификатори, термички и UV стабилизатори, антиоксиданси, лубриканти, антистатички, пигменти и бои и др.¹⁻⁶

Според меѓународната регулатива полимерните материјали и производи кои се користат во фармацијата, медицината или за пакување во козметичката и прехранбената индустрија не смеат физички или хемиски да заемодејствуваат со содржината со која се во контакт, или со околината. Можностите за миграција на различните адитиви од полимерните материјали мора да се мониторираат и минимизираат. Од тие причини развојот на постоечките, како и на нови и брзи методи за карактеризација на полимерниот материјал, за идентификација и определување на адитивите во пластиката претставуваат постојан предизвик.

Некои показатели на диелектричните својства⁷ кои се определувани во овој труд, како диелектричната константа и диелектричните загуби, зависат од хемиската градба и структурата на полимерот, но и од температурата, фреквенцијата и амплитудата на напонот на применетото електрично поле. Постоенето на врска помеѓу диелектричните својства и структурата на полимерите овозможува импедансната спекроскопија (IS) и диелектричната термичка анализа (DETA) да се користат за студирање и извлекување заклучоци за структурата и структурните промени кај полимерите. Од друга страна, структурата на полимерите и промените во структурата се тесно сврзани со многу својства (на пример, механичките, отпорноста кон различни медиуми, пропустливоста за гасови и течности и сл.) кои се од значење ако полимерите се користат за производство на амбалажа и особено амбалажа за храна.

Целта на овој труд е да се воспостават соодветни корелации помеѓу диелектричните својства и структурните промени на PET⁸ во различни услови сврзани со примената на PET амбалажата и врз основа на добиените сознанија да се извлечат заклучоци за можните интеракции помеѓу амбалажата и храната со којашто е во контакт.

Експериментален дел

Примероци за анализа и нивна подготовка

Испитувани се примероци од PET амбалажа и тоа: шишиња за вино (2 l), шишиња за сок (0,5 и 1 l), контејнери за храна и BoPET фолија. Шишињата се добиени со дување од соодветни предформи, контејнерите со термичко пресување во соодветни калапи, а фолијата е двооскино ориентирана. Сите се комерцијални производи и сите се безбојни и транспарентни. Во овој труд ќе бидат прикажани добиените резултати само за PET контејнер.

Пробите (епруветите за испитување) се подготвувани со сечење во облик на кругови со дијаметар од 3 cm и внимателно чистени со алкохол. За секоја зависност се користени по две епрувети од ист примерок, а доколку добиените криви не се идентични, снимана е и трета проба. Различните проби се третирали различно време, на различни температури и во различни медиуми (96%-ен алкохол, маслиново масло, ацетон)(15 ml), главно, во зависност од условите на примена.

Користени инструментални техники и определувани физички величини

Определувани се диелектричната константа, ε' , диелектричните загуби, ε'' , фазното доцнење, $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ и вкупната импеданса Z , при различни температури и фреквенции, во различни услови.

Диелектричните својства се испитувани со Polymer Laboratories Dielectric Thermal Analyzer (PL-DETA), со капацитетна ќелија со паралелни плочи ($A=7,07 \text{ cm}^2$) и ac електрично поле, во температурен интервал од 20 до 180 °C, со брзина на загревање од 2, 5 и 15 °C/min.

Импедансите (IS) мерења се направени во фреквентното подрачје од 100 kHz до 10mHz и ac сигнал од 10 mV. Електронската опрема се состои од потенциостат со можност за брзо задавање на потенцијалот (за време од 3 μ s), функциски генератор, фреквентен анализатор (Voltech, TF 2000) и капацитетната ќелија од PL-DETA. Импедансата и фазниот агол θ се мерени на собна температура (20 °C). Добиените резултати се претставени како Bode-ови дијаграми. Бидејќи се работи за материјал со добри диелектрични својства, импедансата е претставувана со паралелно еквивалентно електрично коло (ЕЕС), со капацитет C и омски отпор R . Така, за позната дебелина на примерокот можеме да ја пресметаме вредноста на C , како и диелектричната константа, од добиената фреквентна зависност на Z и вредноста на фазниот агол θ , според равенките:

$$C' = [\sin \theta / (|Z| 2\pi f)] 10^{12}$$

$$C'' = [\cos \theta / (|Z| 2\pi f)] 10^{12}$$

$$\varepsilon' = 11.3 \times L \times C' / A$$

$$\varepsilon'' = 11.3 \times L \times C'' / A$$

$$\varepsilon'' / \varepsilon' = \tan \delta$$

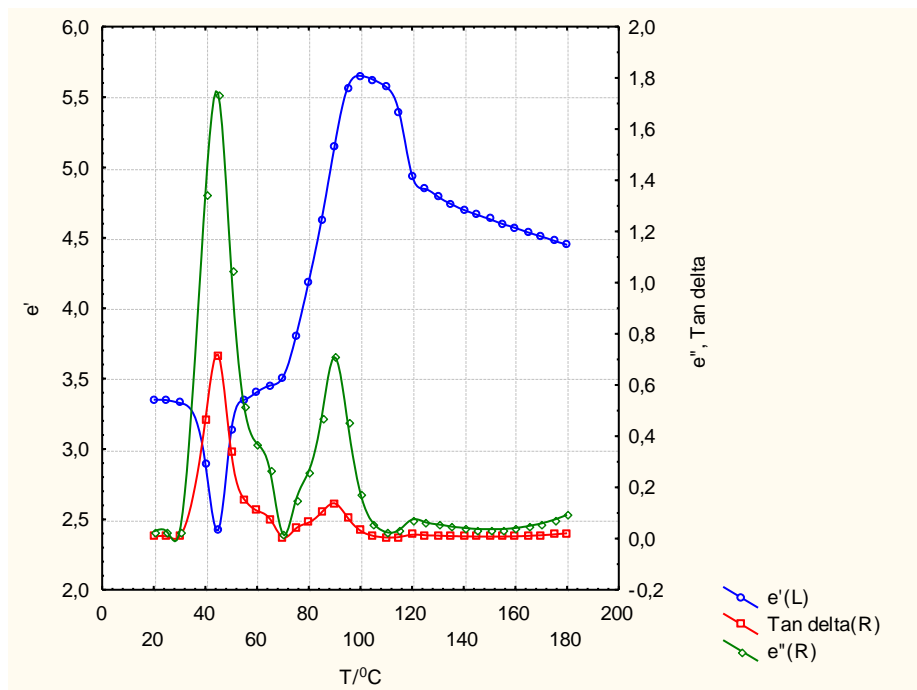
$$\rho = R / L = |Z|_{\omega \rightarrow 0} / L$$

каде C' и C'' се реалниот и имагинарниот дел од капацитетот (pF), θ е фазниот агол (степени), Z е импедансниот отпор (ohm cm^2), f е фреквенцијата (Hz), ε' и ε'' се реалниот и имагинарниот дел на диелектричната константа, A е површината на електродата (cm^2), $\tan \delta$ е факторот на диелектричните загуби, R и ρ се електрични отпори (ohm cm^2 и ohm cm) и L е дебелината на пробата.

DETA ги дава речиси истите резултати како и IS, со тоа што практично може директно да се мери C_p во паралелно ЕЕС и $\tan \delta$ како D ($\tan \delta = \tan (90^\circ D)$), во температурно контролиран режим. Со познати C_p и D може да се пресмета R_p како $R_p = 1/(\omega C_p D)$.

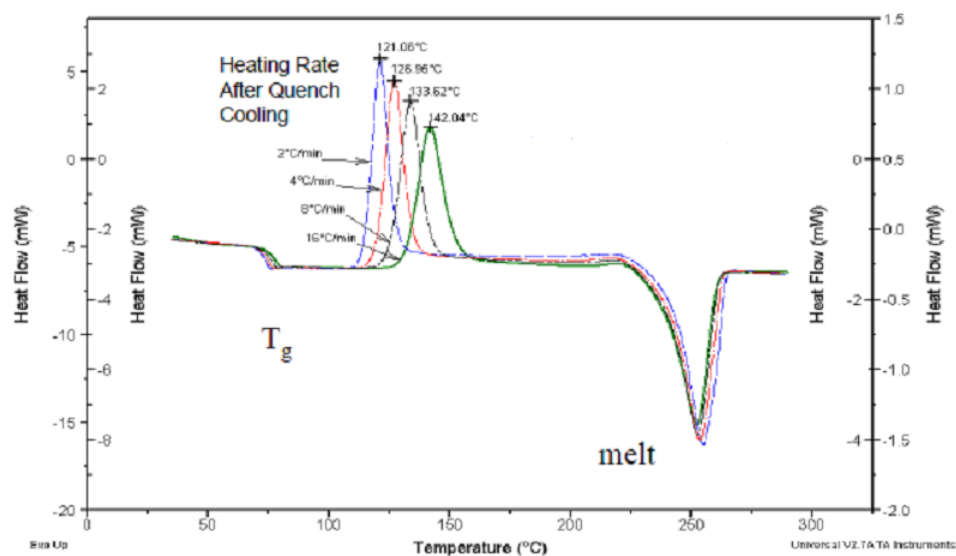
Резултати и дискусија

Карактеризација на примероци од PET контејнер

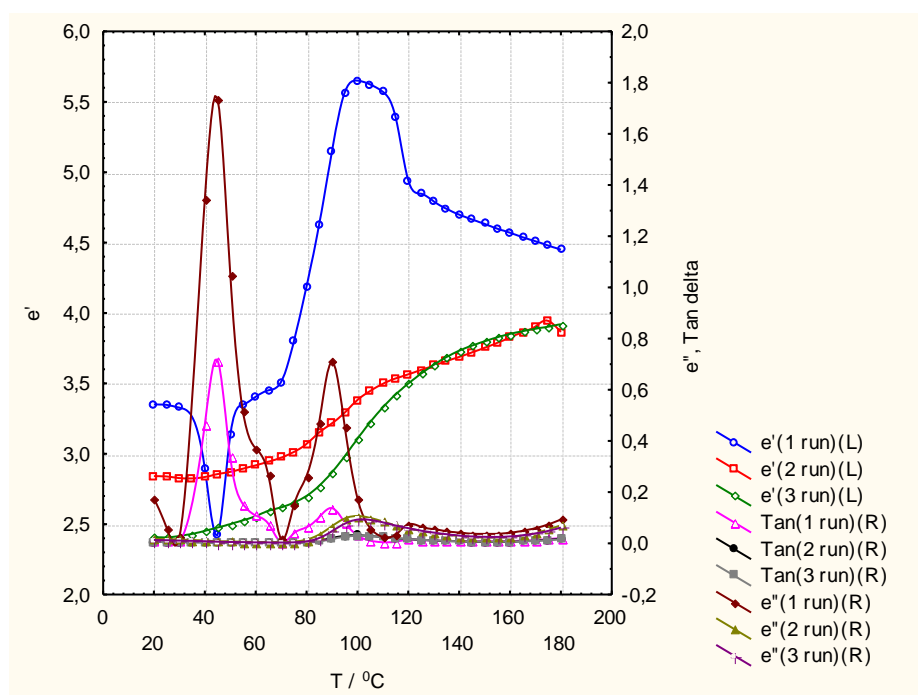


Сл. 1 Температурна зависност на ϵ' , $\text{tg } \delta$ и ϵ'' за PET контејнер (брзина на загревање 2°C/min).

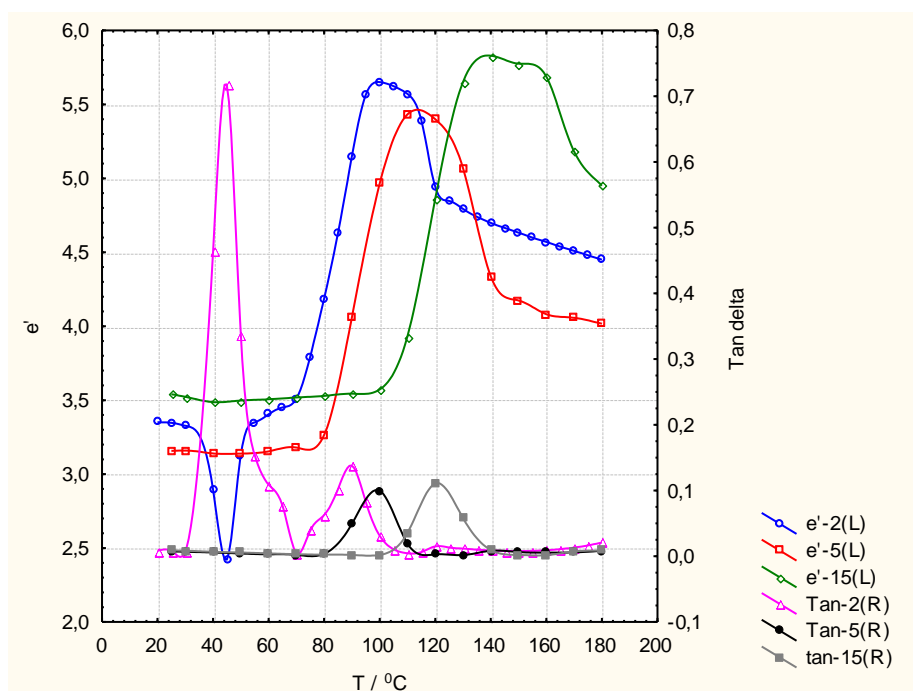
На сликата 1 е претставена температурната зависност на ϵ' , $\text{tg } \delta$ и ϵ'' за PET контејнер. Максимумот за $\text{tg } \delta$, помеѓу 30 и 70 $^\circ\text{C}$ одговара на влијанието на апсорбираната влага и на T_g . На T_g би требало да одговара рамото на кривата во температурното подрачје од 60 до 70 $^\circ\text{C}$ со оглед на тоа дека за aPET во литературата се реферира T_g од 67 $^\circ\text{C}$, а за cPET, 81 $^\circ\text{C}$. ϵ' во температурното подрачје од 20 до 70 $^\circ\text{C}$ се движи од 3,3 до 3,5 (со дисперзија (т.е. минимум) на местото на максимумот за $\text{tg } \delta$) колку што се реферира и во литературата, но на прв поглед зачудува понатамошната температурна зависност. Ова меѓутоа, може да се објасни со отпочнување на одвивање на процес на ладна кристализација што е докажано и со DSC анализа (слика 2), како и со DETA на истиот примерок после ладната кристализација, слика 3. Се гледа дека во вториот и третиот циклус, првиот пик на диелектричните загуби сосема исчезнува, вториот е мал, а $\epsilon'-T$ зависноста го добива вообичаениот облик. Визуелен доказ дека доаѓа до процес на ладна кристализација е фактот дека транспарентниот примерок на крајот на тестирањето станува непрозирен и млечно бел. Промената на масата во текот на првиот циклус на снимање (од 20 до 180 $^\circ\text{C}$)(First run) изнесува 78 μg (0,14%), што е веројатно резултат на отстранувањето на апсорбираната влага и можеби на некој деградационен продукт, од типот на ацеталдехид, на пример.



Сл. 2 Влијание на брзината на загревање врз температурата на ладната кристализација на PET.



Сл. 3 Сл.1 Температурна зависност на ϵ' , $\tan \delta$ и ϵ'' за PET контејнер (три циклуси), брзина на загревање $2^\circ\text{C}/\text{min}$.



Сл. 4 Температурна зависност на ϵ' и $\text{tg } \delta''$ за PET контејнер (брзина на загревање 2, 5 и 15 °C/min).

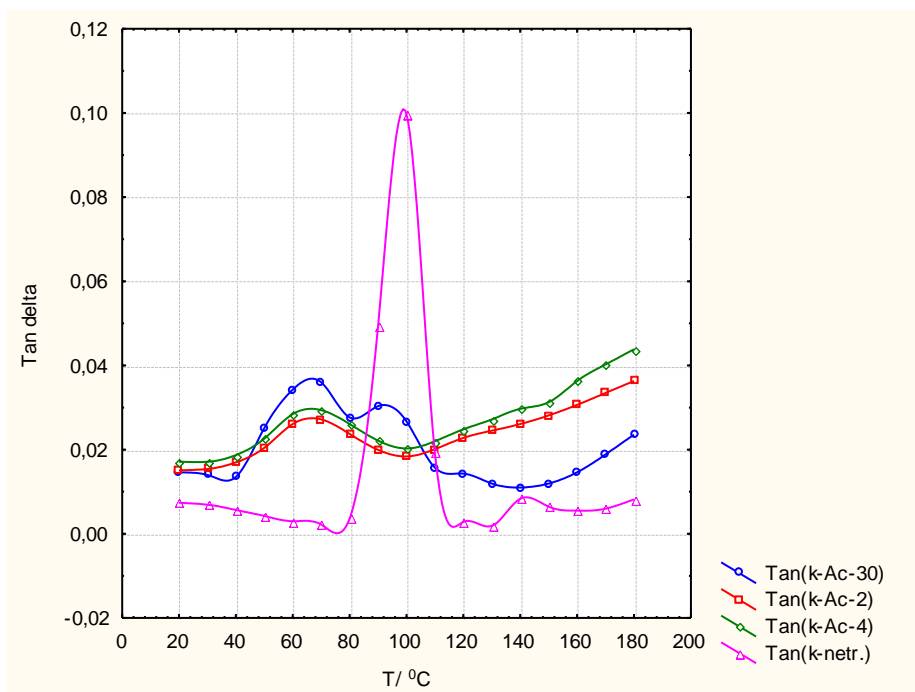
На сликата 4 е прикажана зависноста на ϵ' и $\text{tg } \delta$ од температурата, за проби од истиот контејнер, снимени при различни брзини на загревање (2, 5 и 15 °C/min). Се гледа дека со зголемување на брзината на загревање температурите на кристализација се поместуваат кон повисоки вредности, а T_g не се регистрира, што значи дека брзината на загревање е поголема од времето на релаксација. (Понатаму, најголемиот број примероци се анализирани при брзина на загревање од 5 °C/min, освен ако не е поинаку назначено и објаснето. Се сметаше дека на ваков начин, без преклопување на пикови, полесно ќе може да се извлече заклучок за евентуалните промени во структурата, како последица на одреден третман, или контакт со одреден медиум).

Карактеризација на PET контејнер, нетретиран, третиран термички, без и во маслиново масло и третиран во ацетон

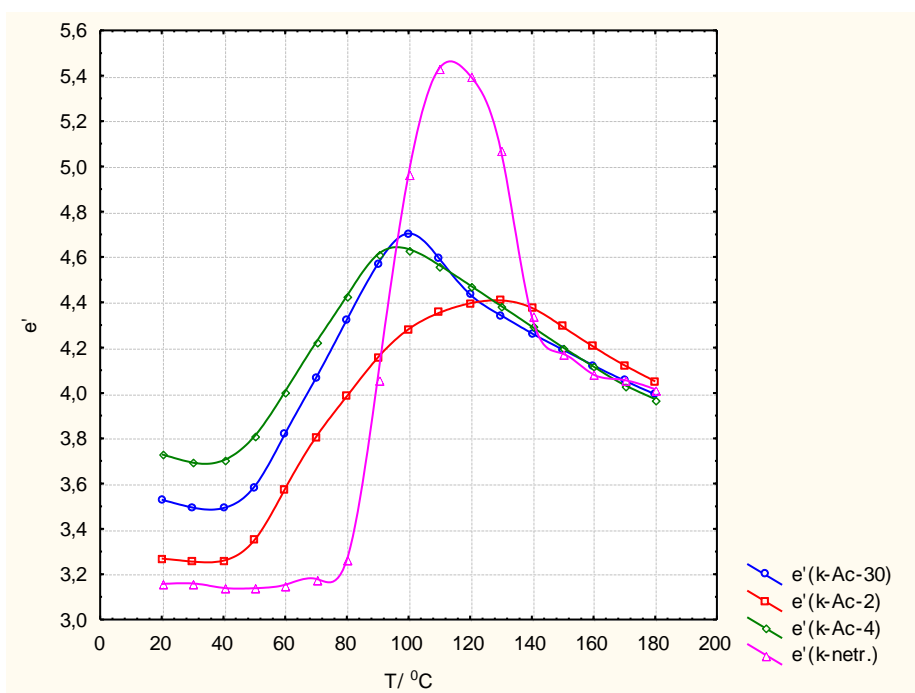
Беше констатирано дека со потопување на епрувета од PET контејнер во ацетон таа почнува да побелува уште во првата минута, на собна температура, што укажува на отпочнување на процес на кристализација. Затоа, проби од PET контејнер се третирани во ацетон, 30 минути, 2 и 4 часа, на 45 °C, а диелектричните загуби се претставени на сликата 5.

Како што се гледа и како што веќе беше дискутирано, кај нетретираниот примерок диелектричните загуби се најмали до 80 °C, а во температурното подрачје од 80 до ~120 °C се јавува голем, јасно изразен максимум кој одговара на процесот на ладната кристализација на аморфниот полимер. Во ацетон, кристализацијата започнува практично во првите минути, но 30 минути не се доволни процесот на кристализација да заврши и затоа кривата има 2 максимума. Првиот (до 80 °C) одговара на кристализацијата потпомогната од ацетонот (на 45 °C), а вториот на довршувањето на тој процес при загревањето во текот на снимањето. Кривите коишто одговараат на третман во ацетон од 2 и 4 часа покажуваат дека тоа време е

практично доволно за завршување на кристализацијата при тие услови. Затоа сосема отсуствува пик во температурното подрачје од 80 до 120 °C. Доказ за ова е и побелувањето на примерокот уште пред снимањето до интензитетот на бојата како и за нетретираниот примерок по завршеното снимање. Температурната зависност на диелектричната константа (слика 6) ги одразува истите процеси.

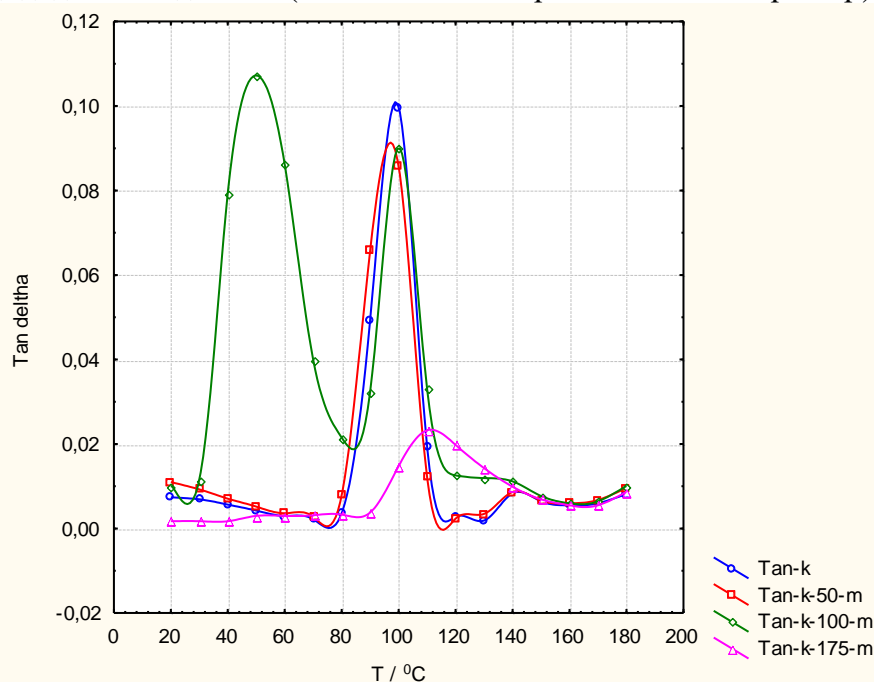


Сл. 5 Температурна зависност на $\tan \delta$ за PET контејнер нетретиран и третиран во ацетон (30 мин; 2 и 4 часа); брзина на загревање 5 °C/min.



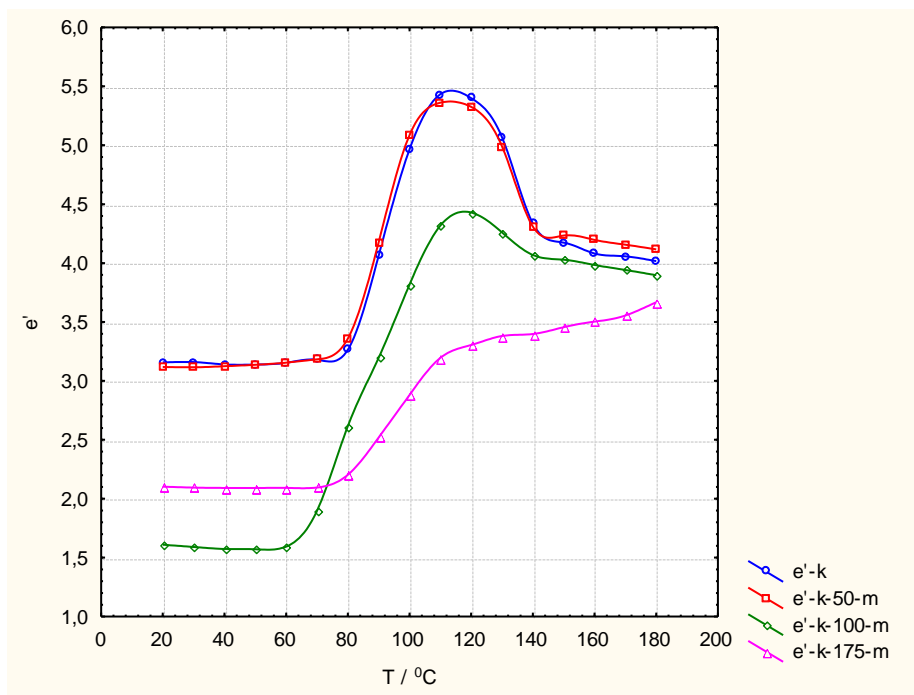
Сл. 6 Температурна зависност на ϵ' за PET контејнер нетретиран (к) и третиран во ацетон (к-Ас-30; к-Ас-2; к-Ас-4) 30 мин; 2 и 4 часа; брзина на загревање 5 °C/min.

За термички третман на примероците од контејнерот во маслиново масло се одбрани температури и времиња при кои се најдени најголеми миграции на евентуално додадените адитиви (UV стабилизаторот Tinuvin, на пример)⁹



Сл. 7 Температурна зависност на $\text{tg } \delta$ за PET контејнер нетретиран (к) и третиран во маслиново масло 2 часа (к-50; к-100 и к-175); на температура од 50, 100 и 175 °C; брзина на загревање 5 °C/min.

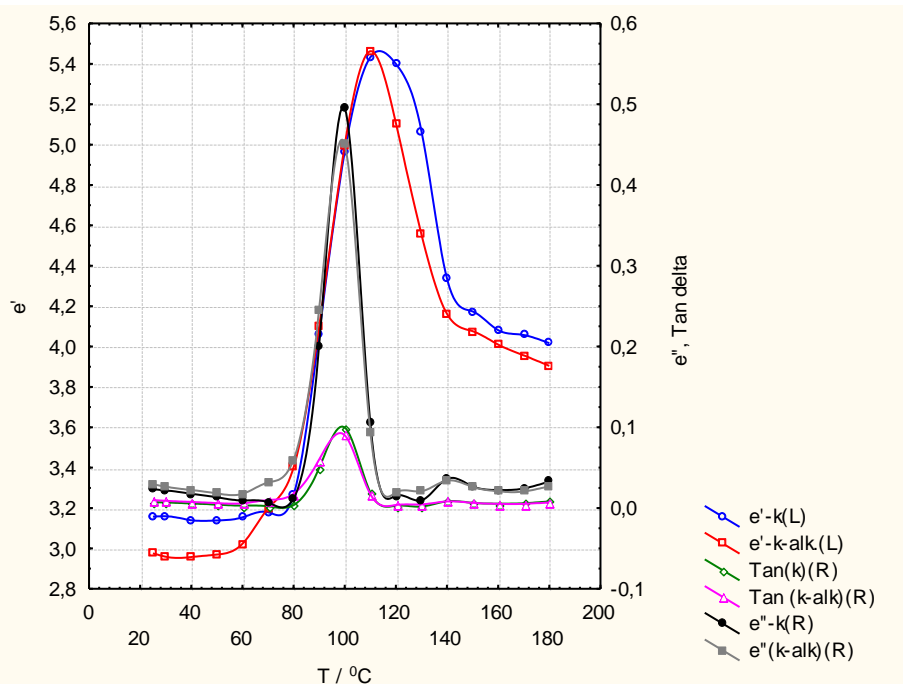
Имајќи ги предвид податоците од референцата 9, проби од PET контејнер се третирани 2 часа, во маслиново масло, на 50, 100 и 175 °C. Овие услови се споредливи и со условите на евентуална примена на ваквите контејнери или садови при пригревање или готвење на полуготова храна. Резултатите се претставени на сликите 7 и 8. Додека кривата за $\text{tg } \delta - T$ (сл. 7) за третман на 50 °C е практично идентична со таа за нетретираниот примеок, кривата за третман на 100 °C драстично се разликува. Со оглед на фактот дека тоа е температура на која отпочнува или се одвива ладната кристализација, значи дека најнапред, со зголемувањето на подвижноста на полимерните вериги се зголемува слободниот волумен и се создаваат и услови за извесно продирање на масло во структурата. Тоа има дополнителен пластифицирачки ефект и влијае на драстично зголемување на диелектричните загуби, т.е. на појава на голем, јасно оформен пик во температурното подрачје помеѓу 30 и 80 °C. Вториот пик, кој одговара на процесот на завршување на кристализацијата практично се поклопува со тие за процесот на ладна кристализација кај нетретираниот и третируваниот примерок на 50 °C.



Сл. 8 Температурна зависност на ϵ' за PET контејнер нетретиран (к) и термички третиран во маслиново масло 2 часа (к-50; к-100 и к-175); на температура од 50, 100 и 175 °C; брзина на загревање 5 °C/min.

Кај примерокот третиран на 175 °C, најголемиот дел од процесот на кристализација е веќе завршен и затоа, при снимањето, пикот е многу помал и поместен кон повисоки температури. Промените на диелектричната константа (сл.8) одговараат на веќе дискутираните промени на диелектричните загуби. Кривата за третман на 175 °C зборува за веќе завршена кристализација. Кристализацијата е предизвикана од високата температура, а е потпомогната од присуството на маслото. Влијанието на маслото е потврдено со испитување на примероци од PET контејнер кои се термички третирани на 110 °C, 30 минути, 2 и 4 часа, во отсуство на масло, при што, на соодветните зависности отсуствуваат ефектите во температурното подрачје до 80 °C.

За да се провери дали евентуално алкохол (еден од симулантите во кој се испитува евентуалната миграција на компоненти од пластиката) на некој начин влијае врз PET контејнерот, проби од PET контејнер се потопени во 15 ml алкохол и оставени на собна температура 5 недели. Пред снимањето примерокот е транспарентен, а зависноста $\epsilon'-T$ е претставена на сликата 9. Пикот кој одговара на ладната кристализација е многу потесен споредено со тој за нетретираниот PET контејнер, што може да биде укажување на тоа дека во текот на 5-те недели се одвивале процеси на релаксација и реструктурирање. Имено, тоа упатува на можна сорпција на извесно количество алкохол со пластифицирачко дејство. Масата е зголемена за 0,4%.



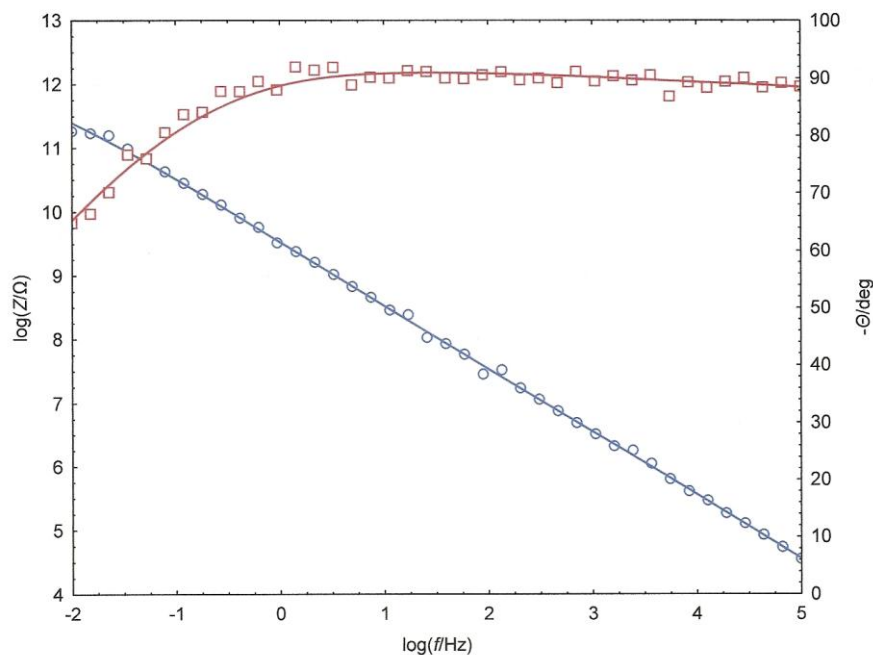
Сл. 9 Температурна зависност на ϵ' и $\tan \delta$ за PET контејнер (брзина на загревање $5^\circ\text{C}/\text{min}$); нетретиран (к) и третиран во 96% алкохол 5 недели; на собна температура.

Направен е обид сорпцијата на ацетон и маслиново масло да се потврди и со примена на соодветна боја. Имено, проби од aPET се потопени во 15 ml ацетон, обоен со црвено мастило, 24 часа на собна температура и 30 минути и 2 часа на 45°C . Сите проби ја загубија транспарентноста, односно станаа мат и интензивно розови.

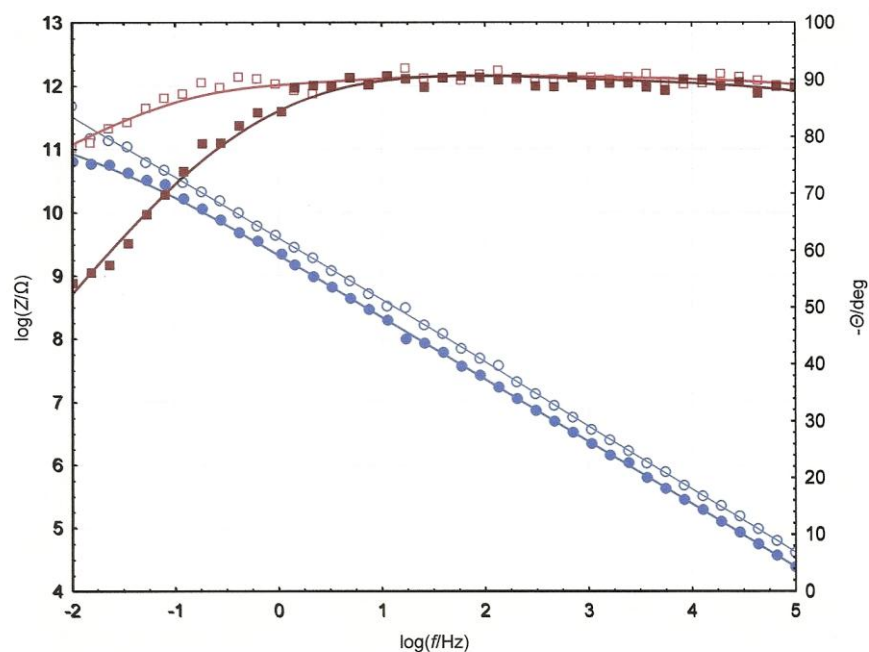
Со оглед на тоа дека се претпостави дека доаѓа до сорпција и на маслиново масло на 100°C , проба од PET контејнер е потопена во маслиново масло обоено црвено со помош на боја Sudan III и оставена да стои 2 часа на 100°C . Примерокот главно останува се уште транспарентен, но обоен розово со црвени точкасти петна кои веројатно се однесуваат на подефектни места во структурата. Треба да се напомене дека овие петна не можат да се измијат со алкохол.

Анализата на примероците од PET контејнерот, пред и после термичката кристализација и кристализацијата во ацетон, со помош на IS ги потврди резултатите добиени со DETA.

Од Bode-дијаграмите (сл. 10 и 11) се гледа дека термички искристализираниот aPET има највисоки вредности за Z, а оној, искристализиран во ацетон, најниски. Исто така, кај примерокот искристализиран во ацетон, аголот θ почнува да опаѓа при повисоки фреквенции. Сето тоа зборува дека термички искристализираниот PET има најмала, а оној во ацетон, најголема спроводливост. Тоа е во согласност со дискутираните резултати, за истите примероци, добиени со DETA.



Сл.10 Bode-зависности за нетретиран PET контејнер; собна температура



Сл.11 Bode-зависности за термички кристализиран PET контејнер (- o -; - □ -) и PET контејнер третиран во ацетон (- • -; - ■ -); собна температура.

Во табелата се претставени пресметаните вредности за ε' и $\text{tg } \delta$ при фреквенција од 1 kHz (20 °C), при која истите показатели се определувани со DETA. Се гледа дека вредностите се практично идентични.

Табела 1. Пресметани вредности за показателите на диелектричните својства (20 °C)

Примерок од PET контејнер	ϵ' (1 kHz)	$\text{tg } \delta$ (1 kHz)	ρ (ohm cm)
Доминантно аморфен, пред кристализација	3,28	0,009	$8,06 \cdot 10^{12}$
Искристализиран термички	2,97	0,006	$1,04 \cdot 10^{13}$
Искристализиран во ацетон (собна Т-ра)	3,53	0,016	$3,38 \cdot 10^{12}$

Пресметаните вредности за специфичниот електричен отпор исто така зборуваат за веќе дискутираните разлики во спроводливоста.

Заклучок

DETA и IS не се стандардни инструментални техники за карактеризација на амбалажата за храна, односно, според литературни податоци, релативно ретко се користени за таква цел. Со овој труд е покажано дека DETA и IS, преку показателите на диелектричните својства, можат да укажат на структурните карактеристики на полимерниот материјал, како и на промените во структурата во зависност од температурата или во контакт со различни медиуми од значење за амбалажата за храна. Промените во структурата на амбалажниот материјал можат да доведат до миграција на евентуални контаминанти од амбалажата во храната, или до сорпција на компоненти од храната во амбалажата. Бидејќи и во двата случаи може да има последици по квалитетот и безбедноста на храната, од значење е да се воспостават што потесни корелации за структурните промени во различни услови, а со овој труд е покажано дека и овие користени техники можат да дадат значителен придонес во таа насока.

Референци

1. Poly(ethylene terephthalate)(PET) for Food Packaging Applications, Report on Packaging Materials, International Life Sciences Institute, 2000.
2. Haldimann M., Blanc A., Dudler V., Exposure to antimony from poly(ethylene terephthalate)(PET) trays used in ready-to-eat meals, Food Additiv Contam, 24 (2007) 860-868.
3. Bach H., Dauchy X., Etienne S., Characterization of Poly(ethylene terephthalate)(PET) used in commercial bottles water, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 5(2009)012005.
4. Fechine G.J.M., Rabello M.S., Souto Maior R.M., Catalani L.H., Surface characterization of photodegraded Poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers, Polymer 45 (2004) 2303-2308.
5. Helmroth I.E., Release of additives from packaging plastics, Ph.D. thesis, Wageningen Iniversity, The Netherlands, 2002.
6. Simoneau Ch., Recent Developments in the Analysis of Specific Migrants from Food Contact Materials, Safetechnopack Brokerage event, Istanbul, June 2009, JRC, 2009
7. Porjazoska A., Grcev T., Cvetkovska M., Karal-Yilmaz O., Baysal M.B., Thermal aging of poly(D,L-lactide-co-glycolide) films followed by impedance spectroscopy and dielectric thermal analyses, Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia, 21(2) (2002) 199-206.
8. Price D., Dielectric Thermal Analysis, IPTME, Loughborough University, D.M.Price@lboro.ac.uk(2006).
9. Begley T. *et al.*, Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics, Food Additives and Contaminants, 22(1)(2005) 73-90.



TIN SECONDARY RAW MATERIALS AND PROCEDURES FOR THEIR PROCESSING

SEKUNDARNE SIROVINE KALAJA I POSTUPCI NJIHOVE PRERADE

Zvonko Gulišija¹, Miroslav Sokić¹, Vladislav Matković¹, Branislav Marković¹, Ilija Ilić²

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Material, Belgrade, Serbia,*

²*Faculty of technology and metallurg, Belgrade, Bor, Serbia*

¹*Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija,*

²*Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija*

e-mail: m.sokic@itnms.ac.rs

Abstract

Main resources of tin secondary raw materials are: residual tin-plates and by-products from their production (tin slags, sludges and sponges), metallic packings, lead-tin slags and alloys, amortised coolers from cars etc. The technological procedure for their processing includes two basic stages: pretreatment of the scrap and it's metallurgical processing.

The tin-plated cans pretreatment is a very important phase and it includes the following operations, cans collection, sorting, washing, crushing, warnish removal etc. Due to the easier collection and lower grade of impurities, the pretreatment of the waste tin plates is simpler in comparison with the tin-plated cans. The processing of the prepared scrap, can be carried out in two ways. In one way, the processing consists of chlorination treatment, electrolytical dissolution and precipitation, while in the other way alkaline leaching and electrolysis are employed. The processing of the tin slags, sludges and sponges can be carried out using reductional smelting process and refining of obtained secondary tin.

Keywords: waste tin plate, tin slags, procedures for recycling

Izvod

Najznačajnije sekundarne sirovine kalaja su: otpadni beli limovi i međuprodukti njihove proizvodnje (kalajne šljake, mulj i sunder), metalna ambalaža, olovo-kalajne šljake i legure, amortizovani hladnjaci iz automobilske industrije i dr. Tehnološki postupci njihove regeneracije obuhvataju dve osnovne faze: pripremu otpada i njegovu metaluršku preradu.

Priprema metalne ambalaže za metaluršku preradu je veoma važna faza i obuhvata veliki broj tehnoloških operacija, kao sto su: sakupljanje, sortiranje, pranje, usitnjavanje, odmašćivanje i dr. Priprema otpadnog belog lima je jednostavnija usled lakšeg sakupljanja i manje zaprljanosti. Prerada pripremljenog otpada vrši se primenom postupka hlorovanja, elektrolitičkog rastvaranja i taloženja ili alkalnog luženja i elektrolize. Prerada kalajne šljake, mulja i sundera vrši se primenom postupka redukcionog topljenja, a dobijeni sirovi kalaj rafiniše u više stupnjeva.

Ključne reči: otpadni beli lim, kalajna šljaka, postupci reciklaže

1. Uvod

U odnosu na proizvodnju obojenih metala iz ruda, proizvodnja iz sekundarnih sirovina ima čitav niz preimućstava od kojih su najvažnija mala investiciona ulaganja, visoka tehnološka efikasnost, manja potrošnja energije, očuvanje primarnih resursa i smanjenje zagađenja životne sredine [1,2].

Imajući u vidu sve navedene prednosti, troškovi proizvodnje obojenih metala iz sekundarnih sirovina su nekoliko puta manji od proizvodnje istih iz primarnih sirovina.

Od sekundarnih sirovina na bazi kalaja, najznačajnije su [2,3]:

- beli limovi, konzerve, folije i sl.,
- kalajne šljake,
- kalajni mulj, sunder i prašina iz industrije belih limova,
- olovo-kalajne legure,
- olovo-kalajne šljake itd.

Otpadni beli lim iz proizvodnje belih limova i iz proizvodnje bele metalne ambalaže predstavlja osnovnu sirovinsku bazu za regeneraciju kalaja. Amortizovani otpad od ove ambalaže (stare konzerve i sl.) može predstavljati određenu sirovinsku bazu, ali su njegovo prikupljanje i priprema dosta složeni, što može bitno da utiče na ekonomske efekte prerade.

2. Priprema otpadnih belih limova i metalne ambalaže za preradu

Pravilna organizacija sakupljanja i privremenog skladištenja starih limenki i konzervi je veoma važna zbog poteškoća vezanih sa ispunjavanjem sanitarno-higijenskih pravila na mestima njihovog čuvanja do otpremanja u pogone za preradu.

Transport konzervi često je ekonomski nerentabilan zbog njihove male nasipne mase. Zbog toga je neophodna prethodna prerada privremeno skladištenih konzervi u cilju uklanjanja primesa i pripreme otpadaka za transport.

Priprema otpadaka starih konzervi za transport obuhvata ispiranje, usitnjavanje (cepanje), sortiranje i pakiranje. Pri tome se njihova zapremina smanjuje 15-20 puta, a nasipna masa povećava do 1.5t/m^3 .

Ispiranje konzervi vrši se u bubnjevima. Iz bubnja isprane konzerve odlaze na transporter za sortiranje, gde se odstranjuje železni, aluminijumski i bakarni otpad, kamenčići itd. Posle sortiranja, konzerve se usitnjavaju u cilju boljeg ispiranja i povećanja njihove nasipne mase do 3 puta.

Sitnjenje konzervi vrši se na mašinama konstruisanim za tu namenu. Konzerve padaju među zubaste valjke koji se okreću u suprotnim smerovima različitim brzinama i kidaju ih na komade, čime se narušava sloj nečistoća čvrsto slepljenih uz unutrašnju površinu. Za njihovo uklanjanje mašine su snabdevene mlaznicama, kroz koje se otpad ispira ključalom vodom. Odvajanje vode od komada lima vrši se na vibro situ, koje se nalazi u nižem delu trupa mašine.

Završna operacija pripreme otpada je odmašćivanje i završno ispiranje. Odmašćivanje se izvodi u metalnim korpama, bubnjevima ili na transporterima 2-3%-nim rastvorom natrijum-karbonata zagrejanom na 80°C ili 1%-nim rastvorom natrijum-hidroksida.

Limeni otpad se transportuje u vidu paketa. Tehnološka šema izvlačenja kalaja iz otpada podrazumeva preradu materijala nasipne mase $0.3\text{--}0.4\text{t/m}^3$, pa spakovani materijal mora biti dezintagisan.

3. Postupci prerade otpadnih belih limova i metalne ambalaže

Za regeneraciju kalaja iz otpadnog belog lima, primenjuju se postupci hlorovanja, elektrolitičkog rastvaranja i taloženja i alkalnog luženja i elektrolize i [1-5].

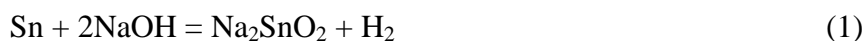
Hlorni postupak se zasniva na uzajamnom dejstvu kalaja i gasovitog hlora. Neophodan uslov za primenu hlornog procesa je potpuno odsustvo vlage i organskih materija u materijalu. Ukoliko se pojavljuje vlaga, dolazi do rastvaranja železa i prljanja kalaj-hlorida. Hlorni postupak skidanja kalaja sa lima je rentabilan u velikim pogonima i protiče uz izdvajanje velike količina toplote. Visoke temperature procesa su nepoželjne, jer se pri tome obrazuje znatna količina železo-hlorida.

Metalni kalaj se dobija iz SnCl_4 cementacijom elektronegativnijim metalom (aluminijum, cink) ili elektrolizom s nerastvornim anodama. Pri tome se dobija kalaj čistoće 99.5-99.8%. Ostatak hlorovanja sadrži od 0.05-0.1% Sn i koristi se kao sekundarna sirovina u pogonima crne metalurgije. Nedostatak opisanog procesa je primena hlora koji je veoma toksičan i danas se retko koristi.

Rastvori kiselina za skidanje kalaja nisu našli industrijsku primenu iz razloga rastvaranja železne osnove belih limova i velike potrošnje kiseline.

U baznim rastvorima se železo ne rastvara, što obezbeđuje korišćenje ostataka prerade u crnoj metalurgiji i dozvoljava primenu opreme od običnog čelika.

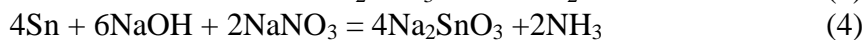
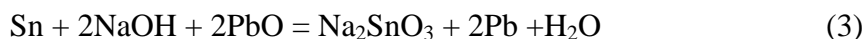
Za rastvaranje kalaja koristi se natrijum-hidroksid, pri čemu je prevođenje kalaja u rastvor praćeno obrazovanjem natrijum-stanita po reakciji:



Navedena reakcija se, međutim, odvija sporo usled visoke prenapetosti vodonika na kalaju. Rastvaranje kalaja protiče intenzivno u prisustvu kiseonika uz obrazovanje stanata natrijuma:



U svojstvu oksidansa pri rastvaranju kalaja u baznim rastvorima koriste se razilčita jedinjenja. Primenom vrellog alkalnog rastvora olovo-acetata kalaj prelazi u rastvor, a ekvivalentna količina olova u talog. Kao oksidans može biti primenjen i olovo-oksidi ili natrijum-nitrat:



Iz rastvora natrijum-stanita kalaj se izdvaja različitim postupcima: elektrolizom sa nerastvornim anodama, taloženjem pomoću CO_2 , NaHCO_3 ili Ca(OH)_2 i tretiranjem kiselinama, npr. H_2SO_4 .

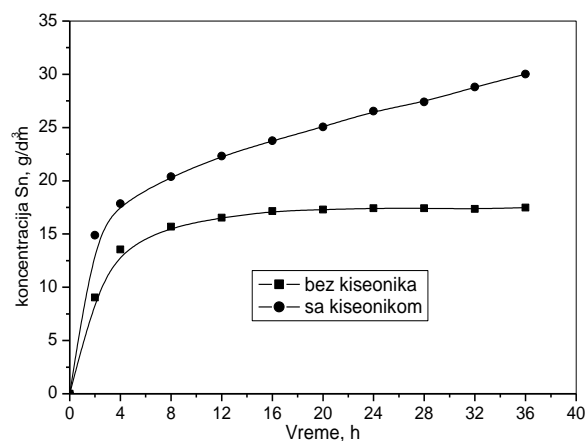
Postupci prevođenja kalaja u bazni rastvor primenom neorganskih oksidanasa i taloženja kalaja u vidu jedinjenja nisu našli masovnu primenu. Razlog za to je značajna potrošnja skupih reaktanata i gomilanje produkata reakcija u rastvoru.

Veliku primenu dobio je način rastvaranja kalaja baznim rastvorom u prisustvu organskih materija kao oksidansa. Prednost primene organskih oksidanasa se ogleda u mogućnosti njihove regeneracije kiseonikom iz vazduha i anodnim elektrohemijskim procesima u ćeliji za elektrolizu.

Od organskih oksidanasa najčešće se koriste nitro jedinjenja benzola i druga jedinjenja aromatičnog tipa – meta-nitro-benzojeva kiselina i dr. Pri tome se kalaj oksidiše do četvorovalentnog stanja, a pojava divalentnog stupnja oksidacije u rastvoru izostaje. Zbog toga se prilikom elektroekstrakcije kalaja iz takvih rastvora na katodi obrazuje kompaktni sloj.

Nitro jedinjenja se mogu primeniti u širokom dijapazonu koncentracija. Pogodnije je održavati manju koncentraciju natrijum-hidroksida, a veću temperaturu rastvora (do 90°C), što znatno ubrzava rastvaranje kalaja. Brzina rastvaranja kalaja uz dodatak meta-nitro-benzojeve kiseline je nekoliko puta veća u poređenju sa rastvaranjem natrijum-hidroksidom bez dodatka oksidansa.

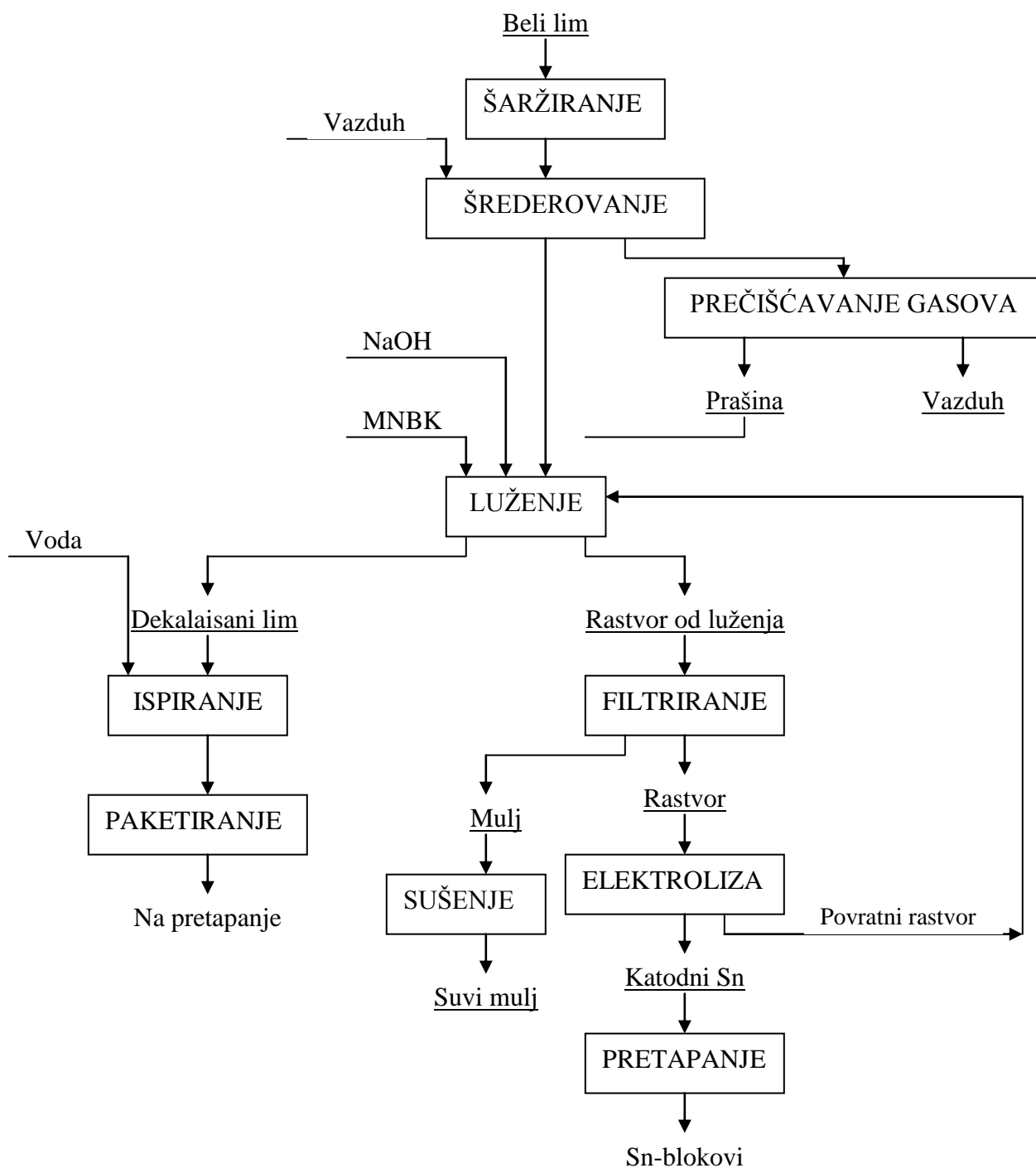
Na Slici 1 su prikazani rezultati rastvaranja kalaja rastvorom natrijum-hidroksida u prisustvu meta-nitro-benzojeve kiseline, bez i u prisustvu kiseonika. U oba slučaja je rastvaranje u početku veoma intenzivno.



Slika 1. Rastvaranje kalaja rastvorom natrijum-hidroksida i meta-nitro-benzojeve kiseline

Koncentracija kalaja u baznom rastvoru ne zavisi od koncentracije baze, već je određena koncentracijom meta-nitro-benzojeve kiseline. Brzina rastvaranja kalaja zavisi od temperature i koncentracije meta-nitro-benzojeve kiseline i raste sa njihovim povećanjem. Kalaj se iz rastvora dobija elektrolitičkim taloženjem.

Limena ambalaža sadrži olovo, obzirom da ono ulazi u sastav lema. Ima manju rastvorljivost od kalaja, pa je njegovo nakupljanje u rastvoru znatno sporije. U prisustvu meta-nitro-benzojeve kiseline soli olova zaostaju u talogu.



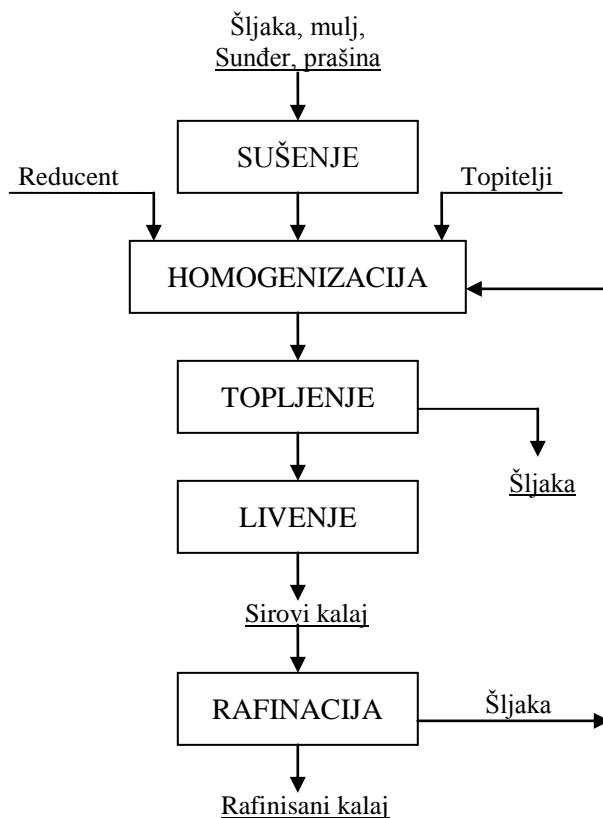
Slika 2. Tehnološki postupak prerade otpadnih belih limova i metalne ambalaže

Jedan od rasprostranjenih postupaka za regeneraciju kalaja iz otpada belog lima je elektrolitičko rastvaranje i taloženje. U svojstvu elektrolita koristi se rastvor natrijum-hidroksida koji se odlikuje visokom elektroprovodljivosti i pasivnošću u odnosu na željezo. Škartni komadi i otpaci belog lima tretiraju se u elektrolitičkoj ćeliji kao rastvorne anode. Suština postupka se sastoji u anodnom rastvaranju kalaja u alkalnom rastvoru i elektrolitičkom taloženju kalaja iz tog rastvora na katodi.

Elektroliza se koristi za taloženje kalaja na katodi iz alkalnih rastvora primenom nerastvornih anoda. Suština procesa je u odvojenom luženju kalaja sa otpadaka belog lima rastvorom natrijum-hidroksida u prisustvu pogodnog oksidansa i naknadnom elektrolitičkom taloženju kalaja sa nerastvornim anodama, pri čemu se uslovi elektrolize tako održavaju da se na katodi dobija kompaktan metalni kalaj koji se jednostavno pretapa, a iste katode sa tankim slojem kalaja na sebi ponovo koriste za proces elektrolize. Na Slici 2 je prikazan postupak dekalajzacije belog lima sa odvojenim luženjem i elektrolizom. Ovim postupkom se dobija dekalajisani lim sa sadržajem kalaja 0.028%. Proizvodi se kalaj kvaliteta 99.95%, uz iskorišćenje kalaja od 65%. Preradom međuprodukata iskoristi se još 23% kalaja, čime se ukupno iskorišćenje povećava na 88%. Ovaj proces se primenjuje u Rusiji, Velikoj Britaniji, Slovačkoj i dr.

4. Postupak prerade kalajne šljake i kalajnog mulja

Pri proizvodnji belih limova nastaju međuprodukti koji u sebi sadrže visok udeo kalaja, a to su šljaka, mulj, sunder i prašina [6]. Postupak njihove prerade u cilju valorizacije kalaja bazira na redukcionom topljenju i rafinaciji i prikazan je na slici 3.



Slika 3. Tehnološki postupak prerade kalajne šljake, mulja, sundera i prašine

Sirovine se, najpre, suše ukoliko je sadržaj vlage povećan, a potom homogenizuju uz dodatak odabranog reducenta i topitelja. Nakon toga se pripremljena šarža dozira u peć i zagreva do 1100-1200°C. Posle određenog vremena skida se šljaka, a nastali metal izliva u kokile. "Sirovi" kalaj dobijen postupkom redukcionog topljenja sadrži nečistoće (bakar, arsen, antimon, cink, željezo i dr.) koje ga čine neprimjenjivim za izradu mekih lemova.

Za uklanjanja bakra koristi se elementarni sumpor, pri čemu se na površini metala izdvaja bakarni šliker:



Rastop sa koga je skinut bakarni šliker se dodatno zagreva uz dodavanje aluminijuma u prahu radi uklanjanja antimona i železa:



Intermetalna jedinjenja AlSb i FeAl₃ isplivavaju i uklanjaju se sa površine kalaja.

Cink se iz kalaja odstranjuje dodavanjem hlorida:



Po završetku reakcije cinkhlorid se skida sa površine metala i metal izliva u kalupe.

Rafinirani kalaj po kvalitetu ispunjava uslove propisane standardom za lakotopive legure.

5. Zaključak

Priprema otpadnog belog lima i metalne ambalaže za preradu je važna karika u tehnološkoj šemi regeneracije kalaja i određuje tehničko-ekonomske pokazatelje valorizacija kalaja.

Za regeneraciju kalaja iz otpadnog belog lima primenjuju se postupci hlorovanja, elektrolitičkog rastvaranja i taloženja i alkalnog luženja i elektrolize.

Postupak hlorovanja se retko primenjuje zbog primene gasovitog hlora. Elektrolitičko rastvaranje i taloženje je prvi industrijski primenjen postupak za izdvajanje kalaja iz belog lima. Mane su mu visok sadržaj kalaja u prerađenom otpadu i manja čistoća dobijenog kalaja. Prednost je jednostavna aparatura, jer se rastvaranje i elektrolitičko taloženje odvija u jednom agregatu.

Najsavremeniji i danas najzasupljeniji je postupak alkalnog luženja i elektrolitičkog taloženja. Njegovom primenom se dobija visoka čistoća kalaja i prerađenog otpada, uz relativno visoko iskorišćenje. Proces se može izvoditi kontinualno i diskontinualno, uz fleksibilnost postrojenja u pogledu kapaciteta. Uz adekvatnu pripremu, u proces se mogu uvoditi i upotrebljene konzerve.

Postupak prerada kalajne šljake, mulja i suđera koji nastaju kao međuprodukti u proizvodnji belih limova, bazira na redukcionom topljenju i rafinaciji dobijenog sirovog kalava. Njegovom primenom se dobija kalaj visoke čistoće pogodan je za izradu lakotopivih legura.

Zahvalnica: Rezultati prikazani u radu predstavljaju deo istraživanja na projektu TR34023 čiju realizaciju finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

Literatura

1. I.Ilić, Z.Gulišija, M.Sokić, Reciklaža metalnih sekundarnih sirovina, ITNMS, Beograd, 210, 260.
2. M. Sokić, I. Ilić, N. Vučković, B. Marković, Procedures for Primary Pretreatment and Processing of Waste Tin Plates and Metallic Packages, Acta Metallurgica Slovaca, Special Issue, 12 (2006) 1, 354-361.
3. I. Ilić, M. Sokić, N. Vučković, V. Matković, Postupci primarne pripreme i prerade otpadnih belih limova i metalne ambalaže, Tehnika-RGM, 56 (2005) 3, 9-14.
4. J.F.Carlin, Tin, in Minerals facts and problems: U.S. Bureau of Mines Bulletin 675, 1985, 847-858.
5. S.C.Pearce, Developments in the smelting and refining of tin – Proceedings of the World Symposium on Metallurgy and Environmental Control, Las Vegas, TMS-AIME, 1980, 754-769.
6. B. Marković, V. Matković, M. Sokić, N. Vučković, Recovery of tin from the scrap using reduction melting process,. 5th Congress of the society of metallurgists of Macedonia with international participation, Ohrid, 2008, M2-03-E.



HOW TO PROTECT THE ELECTRIC ENERGY INFRASTRUCTURE AS A PART OF CRITICAL INFRASTRUCTURE IN THE REPUBLIC OF SERBIA

KAKO ZAŠTITI ELEKTROENERGETSKU INFRASTRUKTURU KAO DEO KRITIČNE INFRASTRUKTURE REPUBLIKE SRBIJE

Dr Vesela Radović, author,¹ Dr Mira Pucarević, Mr Ivana Vasiljević², dipl.ec. Mirko Majstorović³, Co-Authors

¹Faculty of Environmental Governance and Corporate Responsibility

²Faculty of Environmental Governance and Corporate Responsibility, a Bio Tech Lab,

³Director Electrodistribution, Novi Sad

¹Fakultet zaštite životne sredine, EDUCONS Univerzitet, Sremska Kamenica,

²Fakultet zaštite životne sredine, EDUCONS Univerzitet, Sremska Kamenica,

³Elektrodistribucija Novi Sad

veselaradovic@yahoo.com; mira.pucarevic@educons.edu.rs; ivana.vasiljevic@educons.edu.rs

Abstract

The critical infrastructure within the Republic of Serbia is exposing to different kind of threats. Especially vulnerable is electric energy infrastructure due to many unwanted events happened in the past decades and present circumstances. One of the fundamental mission of the recently established the Serbian Department of emergency situations is to protect electric energy infrastructure in Serbia, in cooperation with Electric Power industry of Serbia. The emergency authorities have hard tasks in setting priorities, goals, and requirements for effective distribution of funding and resources which will help ensure that electricity sector, economy, and public services continue in the emergency event. Adaptation of Law of emergency situations made this job much easier, but there still are a lot of activities in this field. Key topics of the paper were discussion of risk, consequence and vulnerability in electric energy infrastructure and some useful recommendations in its protection. Recommendations are based from some of the experiences in USA and EU.

Key words: critical infrastructure, electric energy infrastructure, security of supplying, emergency situation, response

Izvod

Kritične infrastrukture u Republici Srbiji su izložene različitim vrstama pretnji. Naročito ranjiva je elektroenergetska infrastruktura zahvaljujući mnogobrojnim neželjenim dešavanjima u proteklim dekadama i sadašnjim okolnostima. Jedna od osnovnih obaveza nedavno formiranog Sektora za vanredne situacije Srbije jeste da u saradnji sa Elektroprivredom Srbije zaštiti postojeće kapacitete. Autoriteti u upravljanju vanrednim situacijama imaju težak zadatak da uspostave prioritete, ciljeve i zahteve za efikasnu distribuciju sredstava i resursa koji obezbeđuju da će ovaj sektor, ekonomija i javne službe nastaviti rad u vanrednim situacijama. Usvajanje Zakona o vanrednim situacijama je ovaj posao učinilo lakšim, ali još uvek predstoji mnogo aktivnosti na ovom polju. Ključne teme u ovom radu uključuju diskusiju o riziku, posledice i ranjivost elektroenergetske infrastrukture i korisne preporuke u njenoj zaštiti zasnovane na nekim iskustvima SAD i EU.

Ključne reči: kritična infrastruktura, elektroenergetska infrastruktura, bezbednost snabdevanja, vanredna situacija, odgovor

UVOD:

U svakoj od razvojnih faza ljudske civilizacije, menjale su se osnovne potrebe stanovništva koje je trebalo zadovoljiti u cilju opstanka. Danas je osnovno pitanje na koje načine zadovoljiti sve veće potrebe za energijom. Ovom temom se dnevno bave mnogobrojni učesnici na različite načine. Elektroenergetska infrastruktura je u svim zemljama sveta prepoznata kao prioritetna među ostalim kritičnim infrastrukturama. Kritična infrastruktura obuhvata one institucije i sisteme koji obezbeđuju protok robe i usluga neophodnih za odbranu zemlje i funkcionisanje ekonomije, zdravstva, zaštite i drugih osnovnih funkcija u društvu. Pretnje kritičnoj infrastrukturi mogu biti fizički napad na ljudstvo, materijalne komponente ili napad na kompjuterske sisteme. U radu se razmatra postojeća situacija u elektroenergetskoj privredi Srbije i način na koji se elektroenergetska infrastruktura štiti u vanrednim situacijama. Aktivnosti u cilju njene zaštite su definisane na nivou samog privrednog subjekta koji je odgovoran za proizvodnju, prenos, i distribuciju električne energije ali i drugih subjekata na lokalnom, regionalnom i nacionalnom nivou.

Razmatranje pretnji kritičnim infrastrukturama u Srbiji, samim tim i elektroenergetskoj, predstavlja izuzetno težak posao i zahteva multidisciplinarn pristup svih učesnika, i s obzirom na njen značaj, urgentno pronalaženje odgovora. Analizom određenih događaja i aktuelne situacije može se zaključiti da se elektroenergetska infrastruktura u RS štiti na delimično zadovoljavajući način, da postoji svest, zadovoljavajuća pravna regulativa ali da bez obzira na navedeno, postoji prostor za poboljšanje opšteg stanja njene bezbednosti. To se postiže većim anagažovanjem učesnika, brojnijim preventivnim aktivnostima i kvalitetnijom komunikacijom. Razmatrajući stanje elektroenergetske infrastrukture ističu se sledeći karakteristični problemi: cena električne energije i njom generisana neracionalna potrošnja; nepostojanje investicija u nove izvore; krađa električne energije i opreme sa elektroenergetskih objekata. Analizom dostupnih dokumenata, mnogobrojnih izjava različitih učesnika u procesu zaštite elektroenergetske infrastrukture evidentno je da svaka zainteresovana strana ima sopstveni stav o problemu i budućim prioritetima. U tom smislu, ako su sagovornici o ovom problemu ekonomisti, oni kao glavnu pretnju stanju električne infrastrukture identifikuju postojeće materijalno stanje EPS-a, monopolističko ponašanje, nedovoljnu želju za restrukturiranjem, i tome slično.¹ Opozicione stranke kritikuju vladajuće snage za nedostatak vizije razvoja energetskog sektora, a građani se bave osnovnim životnim pitanjima: kako će njihove potrebe za električnom energijom biti zadovoljene, hoće li biti restrikcija, povećanja cene električne energije za domaćinstva, (koje linearno dovodi do poskupljenja mnogih drugih proizvoda), o uticaju energetskog sektora na životnu sredinu i dr. Predstavници industrije brinu o ceni, ali i o pouzdanosti snabdevanja, u strahu da svaki neplanirani prekid električne energije u proizvodnom procesu izaziva velike gubitke i dugoročno utiče na već dovoljno tešku privrednu situaciju. Ono o čemu brinu elektroprivredna preduzeća jeste nemogućnost naplate potraživanja od različitih privrednih subjekata i državnih organa, nedostatak sredstava za investicije, i na koji način u aktuelnim ekonomskim uslovima, ispuniti misiju tj., proizvodnju i neometanu distribuciju električne energije korisnicima. Činjenica je da preduzeća koja se nalaze u apsolutnom državnom vlasništvu, podležu značajnom uticaju vladajuće političke strukture na poslovnu politiku preduzeća, pre svega kadrovsku. Radi toga se upućuju mnogobrojne dnevne kritike na poslovanje EPS koji beleži značajne gubitke koji se različito tumače i prikazuju.²

Činjenica je da je elektroenergetska infrastruktura ugrožena na bilo kom delu zemljine kugle. Iako značajan uticaj u zaštiti ima ekonomski razvoj države, i razvijene zemlje se susreću

¹ Arsić M., Vasiljević D., *Restrukturiranje i privatizacija javnih preduzeća u Srbiji*, Kvartalni monitor, Br.9 April-Jun 2007 str.89-99. Beograd

² *Konsolidovani finansijski izveštaj EPS* izrađen na dan 31.12 2009. i Izveštaj nezavisnog revizora www.eps.rs/g_izvestaj/.../Konsolidovani%20EPS%202007_FINAL.pdf

sa problemom adekvatne zaštite u različitim opasnostima (prirodnim ili antropogenim). Kritična infrastruktura obuhvata izvore, usluge i objekte informatičke tehnologije, mreže i infrastrukturne komplekse čije uništenje ili oštećenje može imati ozbiljne posljedice na zdravlje, bezbednost, ekonomsku bezbednost, jedne ili dve i više zemalja članica. Po definiciji oštećenje evropske kritične infrastrukture može imati ozbiljne prekogranične posledice.³

Elektroenergetska infrastruktura u SAD je jedan od najkompleksnijih sistema u svetu, čiji je osnovni zadatak obezbeđenje kontinuiranog snabdevanja električnom energijom ogromnog broja kupaca. Dostupnost i neometano snabdevanje električnom energijom je ključno za održivost ekonomije i visoki životni standard američkog stanovništva.⁴ U SAD su kritične infrastrukture "dobra, sistemi i mreže, materijalne i nematerijalne, fizičke i virtuelne, toliko važne za SAD da bi njihovo onesposobljavanje ili uništavanje oslabilo nacionalnu bezbednost, ili nacionalnu ekonomiju, javno zdravlje ili bilo koji sistem pojedinačno ili u kombinaciji sa nekim od prethodno navedenih."⁵

Zavisnost i ugroženost elektroenergetske infrastrukture je bila evidentna više puta u proteklih nekoliko godina u SR Nemačkoj. Kao posledica prirodnih nepogoda u Münsterland regionu 2005. godine dešavali su se prekidi u snabdevanju električnom energijom. Ovi prekidi u elektroenergetskom snabdevanju su uticali na javnu bezbednost, što je prirodno zahtevao dodatne aktivnosti Komisije za zaštitu Ministarstva Unutrašnjih Poslova SRN (The Protection Commission of the German Federal Minister of the Interior), koja je zaključila "naše društvo je suočeno sa porastom stepena ugroženosti koji se mora ozbiljno razmotriti" upravo zahvaljujući tome da su sve ostale kritične infrastrukture u najvećoj meri zavisne od električne energije.⁶ Nedavni prekid u snabdevanju električnom energijom u Rusiji, u Podmoskovlju, decembra 2010. g. ostavio je bez električne energije 200.000 stanovnika i izazvao prekid saobraćaja na aerodromu Domodedovo. Prekid je bio izazvan lošim vremenskim uslovima, zbog padanja ledene kiše došlo je do "kidanja električnih vodova, i iz pogona je iskočilo 500 trafostanica"⁷.

U određenim slučajevima prekid snabdevanja se može proširiti i van zemlje, na susednu zemlju usled postojanja međusobne povezanosti prenosnih sistema. Takav primer jeste najozbiljniji prekid u snabdevanju električnom energijom u istoriji Kanade i SAD. On se dogodio 14. avgusta 2003. u državi Ontario u Kanadi i proširio se na teritoriju SAD. Zahvatio je teritoriju veličine 24.086 km² i ugrozio je pedeset miliona ljudi.⁸ Nadležni organi obe države bili su uključeni u istragu o uzroku prekida (The Canada-US power Outage Task Force)⁹ koji je imao značajan negativan efekat i na ostalih deset kritičnih infrastrukture.¹⁰ Ekonomski uticaj prekida u snabdevanju električnom energijom je bio ogroman. Koštao je američku ekonomiju između 6 - 10 milijardi dolara, uključujući samo u Nju Jorku štetu od 750 miliona dolara. Napad

³Definicija kritične infrastrukture u Evropskoj Uniji www.euractiv.com/.../critical-infrastructure/article-140597

⁴ Interim National Infrastructure Protection Plan, February 2005, Homeland Security, Washington, DC, USA, strana 3 dokumenta

⁵ Homeland Security Presidential Directive 7 (HSPD-7)-"Identifying, Prioritizing and Protecting Critical Infrastructure" (Decembar 17, 2003. Zamena Dokumenta PDD 63 (Presidential Decision Directive-63) maja 22, 1998 PDD-63 www.fas.org/irp/offdocs/pdd/pdd-63.htm

⁶ www.tab-beim-bundestag.de/en/research/u137.html Hazards and vulnerability in modern societies-using the example of a large scale outage in the electric supply

⁷ Članak: U Moskvi 200.000 ljudi bez struje www.b92.net/info/vesti/index.php?yyyy=2010&mm...

⁸ Ontario US power Outage Impacts on Critical Infrastructure Incident Analyses IA06-002 30 August 2006 <http://www.publicsafety.gc.ca/prg/em/-fl/ont-us-power-e.pdf>

⁹ Ibid

¹⁰ Interim National Infrastructure Protection Plan, February 2005, Homeland Security, Washington, DC, USA, page 3

na Svetski Trgovinski centar 11. septembra na Donjem Menhetnu izazvao je prekid u trajanju od devet dana a ledena oluja januara 1998. ostavila je bez električne energije 1,6 miliona stanovnika.¹¹ U nekim oblastima prekid je trajao duže od mesec dana. Uragan Katrina je u Nju Orleansu 2005. g. izazvao takođe značajne posledice i potpuni prekid snabdevanja električnom energijom.¹² Prekidi u snabdevanju električnom energijom dešavaju se širom sveta a jedan od najznačajnijih se desio i na Novom Zelandu, u Oklandu. Tada su privredne aktivnosti zamrle, stanovnici evakuisani a posetioci informisani o potrebi da ostanu van centralnog Oklanda. Kompanija Mercury Energy je preuzela odgovornost za prekid snabdevanja električnom energijom potvrđujući da su sva četiri glavna voda za napajanje otkazala. Peti, rezervni, je korišćen samo za rad hitnih službi (policije, vatrogasaca i hitne medicinske pomoći) i bolnica. Šest hiljada stanovnika je moralo da se evakuise zato što nisu mogli ostati u improvizovanim skloništima u crkvama i školama. Interesantno je da je bilo malo onih koji su imali sopstvene generatore, ali su i oni mogli da funkcionišu ograničeno.¹³ Ova kriza nazvana "Mercury Power Crisis" imala je dugoročan ekonomski uticaj, gubitak BDP je iznosio 0,1-0,3%.¹⁴

Prekidi u snabdevanju električnom energijom imaju značajne posledice i radi toga je zaštita elektroenergetske infrastrukture prepoznata kao priritet u mnogobrojnim međunarodnim i nacionalnim dokumentima. Očekuje se da će i Republika Srbija učiniti slično u skladu sa okolnostima u kojima se nalazimo.

ELEKTROENERGETSKI SISTEM REPUBLIKE SRBIJE

Elektroenergetski sistem u Republici Srbiji čine: elektroenergetski izvori sa 7120 MW instalisanih kapaciteta (termoelektrane na lignit, termoelektrane-toplane na mazut ili prirodni gas i hidroelektrane), sistem za prenos električne energije (visokonaponska mreža sa odgovarajućim trafo-stanicama), napona 400, 220 i 110 kV, ukupne dužine preko 9 500 km i elektrodistributivni sistemi. Dva osnovna privredna subjekta u elektroprivredi Srbije jesu Javno preduzeće "Elektroprivreda Srbije"¹⁵ (skraćenica u radu EPS) i Javno preduzeće Elektromreža Srbije (skraćenica u radu EMS).¹⁶ Osnovni zadatak EPS-a je zadovoljavanje potreba privrede i stanovništva Republike Srbije za električnom energijom. EPS je vertikalno organizovano preduzeće koje se sastoji od jedanaest privrednih društava.¹⁷ Distribucija električne energije se obavlja u pet privrednih društava: Elektrovojvodini Novi Sad, Elektrodistribuciji Beograd, Elektrosrbiji Kraljevo, Elektrodistribuciji Jugoistok čije je sedište u Nišu i Elektrodistribuciji Centar sa sedištem u Kragujevcu. Ukupna dužina distributivnih elektroenergetskih vodova¹⁸ je 142.195,11 km. (nadzemnih 121.993,54 km i podzemnih 20.201,5 km). Broj potrošača koji koriste usluge ovih preduzeća iznosi 3 468 393 (bez KiM). Strateške aktivnosti za ostvarivanje postavljenih ciljeva i osnovni pravci razvoja EPS-a su racionalizacija potrošnje električne

¹¹ D.Leiter: "Distributed Energy Resources" prepared by US Department of Energy for Fuel Cell Summit IV May 10, 2000 Washington, DC.USA

¹² United States. Cong. Senate. Committee on Homeland Security and Governmental Affairs. Hurricane Katrina: Managing Law Enforcement and Communications In A Catastrophe. Hearing. 6 Feb. 2006. 109th Cong. 2nd sess. Washington: U.S. Gov. Printing Office, 2007.

¹³ Jones, S., Keane Ph., Alexander M. Article: *Power crisis cripples city*, Sunday Star-Times Article date: February 22, 1998.

¹⁴ Tada su preduzete mere na redefinisaniu zaštite i organizovano strukovno udruženje Auckland Engineering Lifeline Group www.arc.govt.nz

¹⁵ Javno preduzeće "Elektroprivreda Srbije" osnovano je Odlukom Vlade Republike Srbije koja je stupila na snagu 1. jula 2005. godine

¹⁶ Odluka Vlade RS br. 023-397/2005-1 od 27. januara objavljena u SG RS br 12/2005.

¹⁷ <http://www.eps.rs/home.htm> i <http://www.ems.rs>

¹⁸ Dužina distributivnih energetske vodova na osnovu izveštaja EPS-a o radu u 2009.g.

energije, dogradnja i revitalizacija postojećih kapaciteta, smanjenje gubitka električne energije u distribuciji, poboljšanje održavanja i povećanja raspoloživosti postojećih kapaciteta i dr.

Javno preduzeće Elektromreža Srbije obavlja poslove vezane za prenos električne energije i upravljanje prenosnim sistemom.¹⁹ Planom rada i razvoja JP EMS-a za period od 2008-2015.g. utvrđeni su osnovni ciljevi poslovne politike koji treba da omoguće, između ostalog: pouzdano snabdevanje i distribucija kupaca električne energije po ekonomski najpovoljnijim uslovima i ekonomsko-finansijsko i tehničko-tehnološko unapređenje preduzeća. U uslovima izvršenja predviđenih revitalizacija, modernizacija u svim delovima sistema na postojećim kapacitetima i zamena rudnika u kojima se iscrpljuju rezerve, elektroenergetski bilansi do 2014. godine pokazuju tendenciju neprekidnog rasta nedostatka električne energije. Uspešnost funkcionisanja EPS-a umnogome zavisi od povezanosti i tesne saradnje sa elektroenergetskim sistemima u okruženju. Ta činjenica postavlja određene zahteve pred telekomunikacionu mrežu, radi razmene podataka prilikom upravljanja elektroenergetskim sistemima. Neki od tih zahteva definisani su u projektu "Teleinformation System Among National Dispatch of SECI Countries," koji obuhvata povezivanje nacionalnih centara zemalja jugoistočne Evrope, radi stvaranja jedinstvenog tržišta električne energije. U skladu sa osavremenjavanjem započelo se sa OPGP, difuzionom zaštitom dalekovoda od havarija. Na ovaj način se obezbeđuje kvalitetna komunikacija između uređaja za zaštitu na krajevima dalekovoda u zemljovodnom užetu. Telekomunikaciona mreža EPS-a je sa mrežama susednih zemalja povezana optičkim vodom u zemljovodnom užetu – OPGW, postavljenim na dalekovode između interkonektivnih objekata, sa prenosnim sistemima sinhronizirane digitalne hijerarhije.²⁰

Prenosna mreža treba da uvažava sledeće zahteve: efikasan i siguran prenos električne energije od elektrana do transformatorskih stanica i potrošača priključenih na sistem²¹ i siguran tranzit električne energije između svih EES sa kojima je prenosna mreža posredno ili neposredno povezana,²² tj. sa kojim radi u interkonekciji.

U cilju postizanja željenih ciljeva tehnički kriterijumi i ograničenja u radu elektroenergetskog sistema koji moraju biti zadovoljeni su:

- Kriterijum sigurnosti "N-1";
- Stabilnost i kvalitet;
- Kriterijum dozvoljenog opterećenja elemenata prenosne mreže;
- Ograničenja uslovljena vrednostima struja kratkog spoja i
- Kriterijum stabilnosti rada EES.

U sklopu aktuelne situacije elektroenergetska struktura Republike Srbije predstavlja izuzetno dinamičan privredni sektor, čije osavremenjavanje i bezbednost predstavlja osnov za budući razvoj društva u celini.

ZAŠTITA KRITIČNE ELEKTROENERGETSKE INFRASTRUKTURE U RS

Elektroenergetska infrastruktura Srbije je značajan faktor u sklopu priključivanja RS Evropskoj Uniji i pozicioniranja na međunarodnoj energetske scene. Aktivnosti poslednjih godina poput potpisivanja Ugovora o energetske zajednici Jugoistočne Evrope i mnoge druge, detektuju veći značaj primene tzv. "bezbednosnog menadžmenta" u cilju njene zaštite od

¹⁹ Odluka Vlade Republike Srbije br. 023-397/2005-1 od 27. januara 2005.g. SG RS br.12/2005

²⁰ Projekat razvoja telekomunikacione mreže EPS-a, zasnovane na primeni optičkih vodova po dalekovodima, podržale su obezbeđivanjem povoljnih kredita Evropska investiciona banka (EIB) – 22 miliona evra i Evropska banka za obnovu i razvoj (EBRD) – 9,63 milona evra.

²¹ Prenosna mreža se planira za režim maksimalne perspektivne potrošnje i druge kritične režime rada koji se određuju na osnovu istorijskih podataka, pri čemu se planiranje prenosne mreže mora usaglasiti sa planiranjem distributivnih mreža

²² Ovo se obezbeđuje prvenstveno planiranjem novih interkonektivnih dalekovoda, u saradnji sa susednima operatorima prenosnih sistema,

postojećih opasnosti. Analitički proces, procena bezbednosne ugroženosti ("Security Vulnerability Assessment- SVA") je neophodan u zaštiti kritičnih infrastruktura u svetu i samim tim i u Srbiji. Ovaj proces je kontinuiran i dograđuje se i u najrazvijenijim zemljama sveta, s obzirom na svakodnevne promene. Naša zemlja kao potpisnica Hjogo deklaracije- Međunarodne strategije za smanjenje katastrofa (ISDR) učestvovala je aktivno i u kampanji UN u 2010.g. "Učinimo gradove otpornijim."

U skladu sa ekonomskim mogućnostima, mere zaštite elektroenergetske strukture trebaju biti ekonomski opravdane. Problem "niske cene električne energije koja je daleko od tržišne, gubici u poslovanju ..."²³ proces investiranja u zaštitu dovode u pitanje pred mnogim drugim navodno "prioritetnijim" pitanjima. Radi toga se štite određeni objekti kritične infrastrukture (najugroženiji).²⁴ Pri tome je neophodno poznavati lokaciju i područje mogućeg uticaja na okolinu (neposrednu i širu), uticaj nekog negativnog događaja na izazivanje poremećaja manjeg ili većeg obima, u ranjivom delu sistema ili sistemu u celini (kaskadno dejstvo), i naročito je važno na vreme predvideti i proceniti kako taj uticaj može delovati na ostale kritične infrastrukture, kako nacionalne, tako i međunarodne.

Analiza ugroženosti električne infrastrukture u Republici Srbiji je sastavni je deo Procene ugroženosti.²⁵ Ona se razmatra na svim nivoima: lokalnom, regionalnom i nacionalnom. Prilikom izrade Procene ugroženosti neophodno je izvršiti procenu rizika kako bi preduzete mere imale opravdanje za neophodna materijalna ulaganja, i naravno dale neophodne rezultate. Radi toga je neophodno poznavanje elektroenergetskog sistema, pretnji i analiza mogućih opasnosti. Kao rezultat Procene ugroženosti treba da usledi i preporuka neophodnih snaga i sredstava koja su nam na raspolaganju, zatim usvajanje niza standardnih procedura u procesu zaštite, komunikacija između zainteresovanih strana, jedinstveni sistem rukovođenja i analiza postignutih rezultata.

Na horizontalnom nivou menadžment elektroprivrednih preduzeća treba da maksimalnim korišćenjem postojećih resursa učini sve da zaštiti svoju proizvodne kapacitete i infrastrukturu. Osim toga, elektroprivredna preduzeća, kao privredni subjekti od izuzetnog značaja za odbranu zemlje, određen posebnom odlukom Vlade RS, na predlog Ministarstva odbrane²⁶ u obavezi je da u kontinuiranoj saradnji sa državnim institucijama (kao vlasnikom), zahteva svu neophodnu pomoć u cilju zaštite. Isključivo holistički pristup, svih subjekata u procesu zaštite, akademske zajednice, naučnih ustanova, stručnjaka iz oblasti zaštite i spasavanja, i naravno stanovništva može dati željeni rezultat. U ovom procesu je neophodna saradnja ne samo u okviru države Srbije, već s obzirom na stanje u energetskom sektoru i u regionu saradnja sa inostranim partnerima i investitorima. Ovaj segment je posebno interesantan sa aspekta budućih procesa restrukturiranja kako se ne bi desile nepredviđene okolnosti koje mogu ugroziti ovaj izuzetno osetljiv sistem u RS, koje su više puta a zabeležene u nekim razvijenim zemalja poput SAD i Velike Britanije.

Razvitak novih tehnologija na određen način nosi i nove opasnosti. Sve više se u svetu poklanja pažnja zaštiti elektroenergetske strukture u cilju tzv. sajber zaštite ili zaštite kompjuterskih sistema. Razlog su izveštaji određenih stručnjaka i službi o mogućnostima za takve napade.²⁷ Mere koje EPS preuzima su različite i u skladu sa pozitivnim zakonskim

²³ Izjava generalnog direktora EPS-a Dragomira Markovića u Izveštaju za 2009.g.

²⁴ GAO -03-233 Report to the Committee on Energy and Commerce, House of Representatives "Critical Infrastructure Protection : Challenges for Selected Agency and Industry Sectors, February 2003. Vashington, Dc, USA www.gao.gov/new.items/d03233.pdf

²⁵ Član 46 Zakona o vanrednim situacijama RS

²⁶ Član 67 Zakon o odbrani, Službeni glasnik Republike Srbije br.116/2007.

²⁷ Jedan od takvih izveštaja je McAfee® globalna godišnja studija stanja, koja izveštava više o mogućim uzrocima sajber napada na kritične nacionalne infrastrukture (finansijski sistem, javne službe, vazdušni saobraćaj, kontrolu leta posebno i mnoge druge. Izveštaj Mc Afee Virtual Criminology Report Cybercrime: The Next Wave Annual Global Cyber Trends Study 2007.

procesima da bi se očuvao sistem za automatizaciju tehničkih poslova distribucije, sistemi za nadzor, analizu i optimalizaciju pogona distributivnog elektro energetskeg sistema DEES (DMS, GIS, Call Centre,..) i sistem za daljinski nadzor i upravljanje u realnom vremenu (SCADA). U ovom trenutku u Srbiji se teško prepoznaje institucionalizovana aktivnost takve ili slične vrste, što ne znači da će zbog toga što zanemaruje potencijalnu pretnju Srbija biti i pošteđena velikih sajber napada.²⁸ Tako je zaključak stručnjaka da "bez svoje volje ili odluke, Srbija je već integrisana u globalnu mrežu i sa ovako poroznom, praktično nepostojećom digitalnom granicom, trenutno predstavlja laku metu"²⁹ što može biti značajan razlog za zabrinutost.

Elektroenergetska infrastruktura je u RS ugrožena prirodnim pojavama i katastrofama i antropogenim delovanjem. Prirodne pojave i katastrofe poput zemljotresa, poplava, oluja praćenih gradom i klizišta su veoma česti uzroci ugrožavanja elektroenergetske infrastrukture, ali se ne sme zanemariti ni opasnost od terorističkih dejstava, diverzija ili sabotaze. I kada naša zemlja nije primaran cilj takvih aktivnosti, objekti našeg EES mogu biti iskorišćeni u svrhu ugrožavanja drugih, povezanih sistema. Na elektroenergetskim objektima se dešavaju požari usled kratkog spoja i preopterećenja, a i nesavesni građevinski investitori i pojedinci često su uzrok prekidanja snabdevanja. Divlja gradnja u RS je u svim delatnostima društva izazvala ozbiljne probleme, i radi toga ni elektroenergetska infrastruktura nije pošteđena.

Tehnički izveštaji preduzeća su veoma korisni u cilju objektivne analize, zato što su u njima precizno navedeni "najveći poremećaji i ograničenja u isporuci električne energije, kao i osnovni aspekti saradnje sa operatorima prenosnih sistema u interkonekciji"³⁰ U maju 2009.g. obeležena je desetogodišnjica ogromnog razaranja usled bombardovanja čije posledice na nekim delovima sistema još uvek nisu otklonjene. Ista godina je ostala zabeležena i kao godina u kojoj su duže od mesec dana na Kosovu sela sa većinskim srpskim stanovništvom bila bez električne energije.³¹

Globalne klimatske promene su sve evidentnije u našoj zemlji i zato se u Sektoru EPS za zaštitu životne sredine priprema Plan za usaglašavanje sa klimatskim promenama.³² Porast prirodnih nepogoda, ekstremne vremenske prilike, poplave, bujične poplave, klizišta, i zemljotres u Kraljevu, imali su posledice i na elektroenergetsku infrastrukturu.

Nakon zemljotresa pažnju je izazvala dnevna vest u kojoj se tvrdi da je "tokom zemljotresa oštećeno 450 do 650 trafo stanica, većina je popravljena ali i dalje 70 trafo stanica nije u funkciji." Tada neki delovi Kraljeva nisu imali električnu energiju ni grejanje, a struje je nestalo i u glavnom gradu.³³

Tip i starost opreme predstavljaju posebnu vrstu opasnosti, radi čestih kvarova. To je takođe jedan od razloga da su "uz velike napore savladani meteorološki ekstremi zabeleženi prošle zime."³⁴ U protekle dve godine zabeleženi su rekordi u dnevnoj potrošnji struje u toku decembra meseca, tako da je radi bezbednosti sistema često apelovano da se smanji potrošnja. "Krajem novembra 2008. naslage mokrog snega izazvale su manje kvarove i navodi se da je "

²⁸ Nikolić M., Praktični aspekti zaštite privatnosti korisnika i bezbednosti elektronskih komunikacionih mreža i usluga u Srbiji, Telekomunikacije, broj 5

http://www.telekomunikacije.rs/aktuelni_broj/milan_nikolic:_prakticni_aspekti_zastite_privatnosti_korisnika_i_bezbednosti_elektronskih_komunikacionih_mredja_i_usluga_u_srbiji.253.html.

Pristup 15 decembar

²⁹ Ibid

³⁰ Godišnji Tehnički Izveštaj JP Elektromreža Srbije za 2008.g.TD BR 768/k Beograd maj 2009.

³¹ Ugrožavanje snabdevanja električnom energijom ima poseban značaj u uslovima političke nestabilnosti, kada se kao u ovom slučaju smatra političkim pritiskom na prostalo srpsko stanovništvo u cilju prisilnog prihvatanja politike državnih organa Kosova

³² Mihajlo Gavrić je najavio izradu tzv. Bele knjige www.edb.rs/list/pdf/juli_2010.pdf

³³ <http://www.rts.rs/page/stories/ci/story/124/ДПУШТБО/789386/Дан+после+земљотреса.htm>

³⁴ www.edb.rs/list/pdf/juli_2010.pdf Savladani su meteorološki ekstremi zabeleženi prošle zime. Tokom zime 2009/2010 bilo je 43 dana sa snegom a prosek po podacima HMZ je 30 do 40 dana

srećna okolnost izostanak "ekstremno" velikih dodatnih tereta usled zaleđivanja koji bi izazvali veće havarije." Porast prekida karakterističan je za februar, septembar i novembar i letnje mesece kada su česte su pojave olujnog vetra praćenog gradom i atmosferska pražnjenja.³⁵ U toku leta (mesece juni, juli, avgust) dnevne temperature se ponekad kreću u rasponu od 45-48 °C stepeni celzijusa. Tehnički direktor EDB Stevan Milićević je izjavio da "tehničke norme propisuju da temperatura u trafo boksu ne sme da prelazi 40 °C Stepena a u danima tropskih vrućina ona dostiže i 70 °C stepena. Poslednjih nekoliko godina krenulo se sa ugradnjom ventilatora u trafo boksove, pored sedamdestak do sada ugrađenih, očekuje se i nabavka novih ventilatora."

U istom izveštaju³⁶ je zabeleženo da je u toku 2008.g je pouzdanost rada prenosnog sistema na godišnjem nivou iznosio 99, 994%, što je bilo na zadovoljavajućem nivou.

Visok broj ispada na dalekovodima se dogodio u toku 2007. g. usled šumskih požara na trasama dalekovoda (uski koridori kroz šumu).³⁷ Na njima se često beleže kvarovi izazvani nemarnošću trećih lica (udar aviona, nestručne seče drveća i dr). U cilju sprečavanja takvih problema vrše se redovni pregledi dalekovoda sa zemlje, seča šume i čišćenje rastinja u neposrednoj blizini i druge neophodne radnje. Na nekim dalekovodima poput onih u Vojvodini su razlozi poremećaja neutvrđeni "ptice i ostali izvori tzv "poljskog" zagađenja đubrivom, prašina, paljevina, navodnjavanje na trasama peko poljoprivrednog zemljišta." Industrijsko zagađenje je takođe evidentno uticalo na stabilnost snabdevanja u određenim gradovima, npr. Pančevo, Prahovo, Bor. Takve pojave, koje je gotovo nemoguće sprečiti postoje i na drugim mestima. Primer su rode koje savijaju gnezda po dalekovodima (slučaj u Boljevcu). U izveštaju se zaključuje da "i pored napora koji ulažu dalekovodne ekipe u redovnom i interventnom održavanju i povremenog angažovanja izvođačkih firmi kod većih radova, očigledno je da se, bez planskih revitalizacija-rekonstrukcija najstarijih, najvažnijih i bespravnom gradnjom najugroženijih dalekovoda, pojedini dalekovodi i dalje nalaze u režimu rada sa povećanim rizikom kako po bezbednost ljudi i objekata, tako i po pogon prenosne mreže."

Nikako se ne trebaju zanemariti i otežani uslovi rada zaposlenih u sistemu. Tako na održavanju, npr. u Kragujevcu, 15 montera održava 150 km dugu trasu dalekovoda.³⁸ U sklopu aktivnosti zaštite važno je naglasiti potrebu nabavke savremene opreme i ulaganja u obuku radnika na poslovima bezbednosti ali i drugih zaposlenih. Primer za ovakvu aktivnost može biti nova infracrvena kamera donirana od strane EAR za kontrolu dalekovoda. Početkom decembra 2008. tri inženjera i jedan tehničar EMS su prošli obuku i dobili odgovarajuće sertifikate. Otkaz i nekorektan rad uređaja za relejnu zaštitu i nekoliko ispada usled neadekvatne upotrebe i tumačenja radio relejnih upravljačkih uređaja pokazuju takođe koliko je važna stručna osposobljenost osoblja. Operativno upravljanje prenosnom mrežom iz centra upravljanja u EMS se vrši na dva nivoa: u Nacionalnom dispečerskom centru-NDC i Regionalnom dispečerskom centru-RDC, kojih na teritoriji RS ima pet. Sledeći problem u ovoj oblasti jeste i proces obrazovanja kadrova za upravljanje u vanrednim situacijama kako se ne bi stalno pozivali na "srećne okolnosti" u reagovanju na neželjene događaje. "U procesu obrazovanja kadrova za upravljanje vanrednim situacijama u RS potrebno je aktivnim učešćem svih zainteresovanih postići konsenzus u određivanju potreba, bez obzira na nedostatak nekih od potrebnih smernica. Akademska zajednica treba da se nametne kao nosilac društvenih promena i aktivan predlagач istih vladajućim strukturama u državi."³⁹

³⁵ Godišnji Tehnički Izveštaj JP Elektromreža Srbije za 2008.g.TD BR 768/k Osnovni izveštaj Beograd maj 2009. Strana 10.

³⁶ Ibid

³⁷ Ibid

³⁸ Časopis ED Beograd www.edb.rs/list/pdf/juli_2010.pdf

³⁹ Radović V.,Karabasil D.: *Izazovi sistema obrazovanja u edukaciji kadrova neophodnih u procesu upravljanja vanrednim situacijama u Republici Srbiji* , Zbornik radova 2. Međunarodne naučne konferencije bezbednosni inženjering, požar, životna sredina, radna okolina , integrisani

U uzrocima poremećaja u snabdevanju se mogu prepoznati i određene kriminalne aktivnosti poput krađa vodova u TC 35/10kV "Borča 2,"⁴⁰ ali i dijagonala naročito u pogonima Novi Sad i Beograd radi čega je montirano 15 t novih dijagonala. Takođe gubici električne energije izazvani neovlašćenim priključivanjem na izvore električne energije "po procenama rukovodstva iznose 3 do 4% (procena 60-100 miliona evra) u ukupnim distributivnim gubicima" imaju značajan uticaj na poslovanje.⁴¹ Očekuje se da aktivnosti na zameni električnih brojila digitalnim i daljinsko očitavanje anuliraju ovaj problem u budućnosti.

Na trafostanicama su mogući različiti mnogobrojni akcidenti tokom čitave godine. Jedan od takvih se nedavno desio u Novom Sadu. Bez električne energije i grejanja ostao je veći deo grada⁴² zbog požara koji je izbio u 12.30 u transformatorskoj stanici "Novi Sad 5" na Detelinari. Nakon uspostavljanja snabdevanja iz alternativnog pravca, sistem je osposobljen oko 14 h a isporuka toplotne energije i topla vodu nastavljena je oko 17.30.⁴³

U cilju budućeg kvalitetnog rada EMS izrađen je Plan razvoja prenosnog sistema za period do 2014.g.⁴⁴ U sklopu Plana dat je i predlog Planova odbrane elektroenergetskog sistema a to su: Plan podfrekventne zaštite, Plan ograničenja isporuke električne energije i Plan uspostavljanja EES. U svakodnevnom radu se izrađuju Analize sigurnosti na modelu sistema Jugoistočne Evrope u saradnji sa susednim operatorima prenosnih sistema (Day Ahead Congestion Forecast modeli) za karakteristične sate (3:30, 10:30 i 19:30) i analize sigurnosti u realnom vremenu (koje se vrše na SCADA/EMS sistemu). Analizama sigurnosti se proverava zadovoljenost kriterijuma N-1. Prekid funkcionisanja u jednom delu ili infrastrukturnom sastavu može dovesti do prekida ili nefunkcionisanja u drugim delovima ili sistemima i pri tome, u kombinaciji izazvati ozbiljne materijalne i druge posledice u društvu. Da bi se deo kritične infrastrukture zaštitio neophodno je poznavanje sistema, identifikacija i evaluacija postojećih opasnosti, kao i poznavanje postojećih snaga i sredstava koja su nam na raspolaganju u cilju njene zaštite. Da bi se zaštita električne infrastrukture obavila na najadekvatniji način neophodno je usvojiti i niz standardnih postupaka u procesu zaštite.

Neki od osnovnih zahteva u ovom složenom procesu jesu: neposredna komunikacija između svih zainteresovanih strana, jedinstveno rukovodstvo, sprovođenje ranije usvojenih mera zaštite i analiza rezultata. U slučaju prepoznate potrebe dešava se usaglašavanje u cilju poboljšanja procesa zaštite.

Uloga osiguranja u vanrednim situacijama je izuzetno značajna. "preduzeće se osigurava za slučaj gubitka ili šteta na trafostanicama dalekovodima, dalekovodnim stubovima, telekomunikacionim postrojenjima kao i za slučaj štete na vozilima."⁴⁵ Šteta usled nepovoljnih vremenskih uslova i drugih elementarnih nepogodama razlog je da "preduzeće ne može da garantuje da će objekti izdržati u svim okolnostima. Mnogi objekti se nalaze na udaljenim područjima gde je znatno otežen pristup u slučaju potrebe za popravkom usled štete nanete pri lošim uslovima i elementarnim nepogodama. Gubici koji nastaju iz šteta na sredstvima i objektima mogu da proisteknu iz okolnosti koje su van kontrole Preduzeća, kao što su vandalizam, sabotaza i terorizam. Veća oštećenja objekata preduzeće mogu da dovedu do većih

rizici i 12. Međunarodna konferencija zaštite od požara i eksplozija, Novi Sad 21-22 oktobar 2010.

⁴⁰ Izveštaj JP EP mreža TD broj 768/K Godišnji tehnički izveštaj za 2008. G. Bgd. maj 2009.

⁴¹ Konsolidovani finansijski izveštaj EPS 31.12. 2009. Izveštaj nezavisnog revizora za Upravni odbor EPS

⁴² Isključeno je s napajanja Novo naselje i Toplana Zapad

⁴³ Bez struje i grejanja zbog požara u trafostanici. Utorak 9 novembra, www.kurir-info.rs/.../bez-struje-i-grejanja-zbog-pozara-u-trafo-stanici-58848.php

⁴⁴ Finalna verzija (TYNDP) dostupna na adresi: <http://www.entsoe.eu/index.php?id=282>

⁴⁵ <http://www.ems.rs/stranice/poslovne-informacije/re-izvestaj/EMS-Finalni-izvestaj-2005-SR.pdf> Izveštaj EMS od 31. decembra 2005.

troškova vezanih za popravak istih koji mogu nepovoljno uticati na poslovanje Preduzeća i rezerve na poslovno finansijskim pozicijama.”⁴⁶

Procena rizika ugroženosti od opasnosti, sigurnosne mere u sprečavanju rizika i adekvatan odgovor jesu neka od mnogih pitanja u ovom procesu. Najvažniji rizični faktori su: lokacija, svrha objekta, svojina, prisustvo opasnih materija u njemu, najgori mogući scenario na mestu događaja, najgori mogući scenario uticaja na okolinu, istorija ranijih dešavanja, i prisustvo određenih terorističkih grupa u regionu. Sledeća važna grupa faktora jesu bezbednosne mere: kontinuirana kontrola pristupa, fizička zaštita određenih objekata, obuka osoblja za postupanje u vanrednim situacijama i slične mere.

Modernizacija i rekonstrukcija postojećih elektroenergetskih kapaciteta je i dalje jedna od ključnih razvojnih aktivnosti EPS-a i EMS, čime se pored obezbeđivanja sigurnog, pouzdanog i ekonomičnog rada povećava energetska efikasnost, a zadovoljavaju i odgovarajuće mere zaštite životne sredine. Očekuje se da u budućnosti i eventualni strateški partneri usvoje politiku zaštite kritične infrastrukture primeren razvijenim zemljama. U vreme vanrednih situacija, npr. U SAD oni su uključeni u proces donošenja odluka i imaju direktnu komunikaciju sa zvaničnicima koji se bave upravljanjem u vanrednim situacijama. Njihova uloga uključuje:

- ✓ Planiranje zaštite zaposlenih, infrastrukture i objekata;
- ✓ Planiranje zaštite informacija i nastavak poslovnih aktivnosti;
- ✓ Planiranje odgovora i oporavka nakon događaja koji je ugrozio njihovu infrastrukturu i objekte;
- ✓ Uključeni su za vreme trajanja krize u donošenje odluka u direktnom kontaktu sa odgovornim strukturama;
- ✓ Organizuju saradnju sa učesnicima u procesu prevencije kako bi se utvrdio način reagovanja i model njihovog angažovanja;
- ✓ Izrađuju planove reagovanja u vanrednim situacijama;
- ✓ Kada je prigodno realizuju uspostavljanje memoranduma o saradnji, kojim se obezbeđuju specifični kapaciteti odgovora na vanrednu situaciju i
- ✓ Obezbeđenje pomoći, uključujući i volontere, da podrže subjekte zaštite i spasavanja i utiču na svest o potrebi adekvatnog odgovora u fazi reagovanja i oporavka⁴⁷

U zaštiti kritičnih infrastrukture izuzetnu važnost ima normativno pravna regulativa kojom se definišu mnogobrojni učesnici i njihova uloga. Među učesnicima su pre svega Ministarstva i drugi državni organi, kao i društvo u celini. Zakonom o energetici (VII glava Zakona reguliše isporuke energije i mere u slučaju poremećaja na tržištu energije, član 71) je regulisano da Vlada RS propisuje bliže uslove isporuke električne energije i prirodnog gasa kupcima kao i mere koje se preduzimaju u slučaju da je ugrožena sigurnost isporuke električne energije i prirodnog gasa kupcima usled poremećaja u funkcionisanju sistema ili poremećaja na tržištu energije.

Ministarstvo za rudarstvo i energetiku obavlja poslove državne uprave koji se odnose na energetiku. U okviru Ministarstva se nalazi Sektor za elektroenergetiku. U njemu se obavljaju poslovi koji se odnose na: elektroenergetiku i energetske bilans Republike Srbije u oblasti električne energije, preduzimanje mera za obezbeđivanje uslova za funkcionisanje preduzeća u oblasti elektroprivrede, poslovi elektroenergetske inspekcije i drugi poslovi iz oblasti elektroprivrede. Odeljenje za elektroenergetsku inspekciju u sastavu ovog sektora obavlja poslove inspekcijskog nadzora nad primenom zakona i drugih propisa, standarda i normi kvaliteta koji se odnose na izgradnju, rekonstrukciju, održavanje i korišćenje elektroenergetskih objekata, opreme, instalacija uređaja i postrojenja. Zakonom o Energetici je regulisano da je

⁴⁶ Ibid

⁴⁷ Radović V., Domazet S., *Uloga privatizacionog procesa u Republici Srbiji u funkciji ugrožavanja bezbednosti građana I životne sredine-drastični primeri*, Poslovna ekonomija, Godina IV broj 2 str 151-169, Sremska Kamenica

”proizvođač električne energije dužan da proizvodne kapacitete održava u ispravnom stanju, da obezbedi njihovu stalnu pogonsku i funkcionalnu sposobnost i bezbedno korišćenje.”

Zakon o vanrednim situacijama, koji je stupio na snagu jula 2010.g. uspostavio je u RS integralni sistem zaštite i spasavanja. Sektor za vanredne situacije MUP-a je nosilac aktivnosti na zaštiti i spasavanju. U skladu sa donetim Zakonom obavezna je izrada Procene ugroženosti i za pravna lica koja svojom delatnošću mogu ugroziti život ili zdravlje ljudi ili životnu sredinu, pravna lica čija je delatnost vezana za snabdevanje vodom i energentima, kao i pravna lica koja proizvode, prevoze, prerađuju, skladište ili u tehnološkom procesu koriste opasne i štetne materije. U tom cilju ona dostavljaju Ministarstvu Plan zaštite od udesa i u skladu sa tim dokumentom, preduzimaju mere za sprečavanje udesa i ograničavanje uticaja udesa na život i zdravlje ljudi, materijalna dobra i životnu sredinu. (Član 73 Zakona o vanrednim situacijama). Radi ekstremno značajnog uticaja koje sektor energetike vrši na životnu sredinu u svim aktivnostima je značajno Ministarstvo zaštite životne sredine i prostornog planiranja RS, zatim Ministarstvo odbrane, i zatim svi državni organi na lokalnom i regionalnom nivou, kao i mnogobrojne Agencije, akademska zajednica i svaki građanin pojedinačno.

ZAKLJUČAK:

U savremenom svetu zaštita kritičnih infrastruktura, pre svega elektroenergetske vrši se na specifičan način. Od prethodnog, dugogodišnjeg tehničkog pristupa prihvaćen je širi, multidisciplinarni pristup u skladu sa mnogobrojnim posledicama koje prekid ili uništenje dela elektroenergetskog sistema izaziva u društvenoj zajednici. Ono što je značajno, konceptualno u svim dokumentima ostaju na snazi tri najznačajnija zadatka: proceniti i smanjiti verovatnoću negativnog događaja, smanjiti posledice ako se on desi i redukovati vreme neophodno da se sistem vrati u prvobitno stanje.

Neophodno je u RS da svi učesnici u procesu zaštite elektroenergetske infrastrukture imaju na umu opšti interes u budućnosti, i razmotre uticaj vremena, prostora i konteksta mogućih neželjenih događaja. Zaštita elektroenergetske infrastrukture treba da bude planirana i dobro osmišljena tako da podržava i prati njen razvoj. Time ovaj zadatak ima veći značaj za svaki subjekat u sistemu zaštite pojedinačno. Kakve rezultate će kreirati ”društvena elita Srbije” koja je najodgovornija, oceniće budućnost. Nadajmo se da se činjenica, postojeće svetske ekonomske krize neće zanemariti, zato što je evidentno da nedovoljna ulaganja u energetiku rezultiraju nedovoljnom pouzdanosti elektroenergetskog sistema i samim tim generisanju mnogobrojnih problema u društvu u kome živimo.

LITERATURA:

1. Arsić M., Vasiljević D., *Restrukturiranje i privatizacija javnih preduzeća u Srbiji*, Kvartalni monitor, Br.9 April-Jun 2007 str.89-99.
2. Jones S., Keane Ph., Alexander M.: *Power crisis cripples city*, Sunday Star-Times Article date:February 22, 1998.
3. Convention on Cybercrime, CETS No. 185 („Službeni glasnik RS” broj 19/09)
4. Council of Europe: ETS 185 – Convention on Cyber crime, 2001
5. D.Leiter ”Distributed Energy Resources prepared by US Department of Energy for Fuel Cell Summit IV May 10, 2000 Washington, DC.USA
6. EPS Godišnji izveštaj za 2009
7. European Council Resolution of 28 January 2002 on a common approach and specific actions in the area of network and information security (2002/C43/02)
8. Godišnji Tehnički Izveštaj JP Elektromreža Srbije za 2008.g.TD BR 768/k, Beograd maj 2009.
9. Homeland Security Presidential Directive 7 (HSPD-7)- ”Identifying, prioritizing and Protecting Critical Infrastructure” (Decembar 17, 2003. Zamena Dokumenta PDD 63

- (Presidential Decision Directive-63) maja 22, 1998 PDD-63
10. <http://www.entsoe.eu/index.php?id=282> Finalna verzija Plana razvoja
 11. <http://www.iwar.org.uk/cip/resources/blackout-03>. North American Electric Reliability Council, United States-Canada Power System Outage Task Force, *Interim Report: Causes of the August 14 Blackout in the United States and Canada*, Available at
 12. <http://www.public.safety.gc.ca/prg/em/-fl/ont-us-power-e.pdf> Ontario US power Outage Impacts on Critical Infrastructure Incident Analyses IA06-002 30 August 2006
 13. <http://www.rts.rs/page/stories/ci/story/124/ДПУИТБО/789386/Дан+после+земљотреса.htm>
 14. http://www.telekomunikacije.rs/aktuelni_broj/milan_nikolic_prakticni_aspekti_zastite_privatnosti_korisnika_i_bezbednosti_elektronskih_komunikacionih_mređa_i_usluga_u_sr_biji.253.html. Nikolić M., *Praktični aspekti zaštite privatnosti korisnika i bezbednosti elektronskih komunikacionih mreža i usluga u Srbiji*, Telekomunikacije, broj 5 Pristup 15 decembar
 15. <http://www.eps.rs/home.htm>
 16. James C.Kile, Mark D.Miller, Richard W.Clomp, Hugh M.Mainzer: *Impact of 2003 Power Outages on Public Health and Emergency Response*, Prehospital and Disaster Medicine, March-April, 2005, Vol. 20. No 2 pgs. 94-97.
 17. McAffie: Virtual Criminology Reports 2005, 2006, 2007, 2008, 2009
 18. Metodologija za izradu procjene ugroženosti od prirodnih i drugih nesreća („Službene novine Federacije BiH, broj 35/04)
 19. Munasinghe M. Sanghvi A. 'Reliability of Electricity Supply, Outage Costs and Value of Service : An Overview 'The Energy Journal , vol 9, 1988''
 20. Pravilnik o metodologiji za izradu procjena ugroženosti i planova zaštite i spašavanja u Republici Hrvatskoj
 21. Radović V., Domazet S., 2010. *Uloga privatizacionog procesa u Republici Srbiji u funkciji ugrožavanja bezbednosti građana i životne sredine-drastični primeri*, Poslovna ekonomija Godina IV broj 2 str 151-16, Sremska Kamenica, Srbija
 22. Sajera M., M.Masera: *A strategic approach to risk governance of critical infrastructures* International Journal of Critical Infrastructures 2006 Vol 2 No4.pp 379-395
 23. Službeni Glasnik Republike Srbije broj 12/2005
 24. United States. Cong. Senate. Committee on Homeland Security and Governmental Affairs. Hurricane Katrina: Managing Law Enforcement and Communications In A Catastrophe. Hearing. 6 Feb. 2006. 109th Cong. 2nd sess. Washington: U.S. Gov. Printing Office, 2007.
 25. www.arc.govt.nz
 26. www.edb.rs/list/pdf/juli_2010.pdf
 27. www.eps.rs/g_izvestaj/.../Konsolidovani%20EPS%202007_FINAL.pdf
 28. www.euractiv.com/.../critical-infrastructure/article-140597 Definicija kritične strukture u EU
 29. www.fas.org/irp/offdocs/pdd/pdd-63.htm *Interim National Infrastructure Protection Plan*, February 2005, Homeland Security, Washington, DC.USA, strana 3 dokumenta
 30. www.gao.gov/new.items/d03233.pdf GAO -03-233 Report to the Committee on Energy and Commerce, House of Representatives 'Critical Infrastructure Protection : Challenges for Selected Agency and Industry Sectors, February 2003. Vashington, Dc, USA
 31. www.issues.org/18.3/farrell.html A.Farell, L. Lave, G. Morgan: *Bolstering the Security of the Electric Power System Part two: Guidelines for incorporating natural hazards considerations into development into development planning and project formulation*
 32. www.kurir-info.rs/.../bez-struje-i-grejanja-zbog-pozara-u-trafo-stanici-58848.php
 33. www.mre.gov.rs Program ostvarivanja strategije razvoja energetike RS do 2015
 34. www.mre.gov.rs Strategija razvoja energetskog sektora RS do 2015 g.

35. Strategy for a Secure Information Society in Europe – "Dialogue, partnership, and empowerment," (Council Resolution 2007/C 68/01)
36. www.tab-beim-bundestag.de
37. www.unrv.com/index.php?p=280 Michael J Assante: *Infrastructure Protection in the Ancient World What the Romans can tell us about their Aqueducts_What we may apply to our modern infrastructure particularly the nations electric power grid*
38. Zakon o obrani Republike Hrvatske („Narodne novine,, broj 33/02 58/02 i 76/07)
39. Zakon o odbrani („Službeni glasnik RS" br.116-07)
40. Zakon o energetici („Službeni glasnik RS" br.84/04)
41. Zakon o vanrednim situacijama („Službeni glasnik RS" br.111-09 od 29.12.2009)
42. Zakon o zaštiti i spašavanju Republike Hrvatske („Narodne novine,, broj 174/04 i 70/07)
43. Zakon o zaštiti i spašavanju ljudi i materijalnih dobara od prirodnih i drugih nesreća (Službene novine Federacije BiH, broj 39/03)



MANAGEMENT CAPABILITY - A CONDITION FOR BUILDING A SOLID QUALITY SYSTEM

СПОСОБНОСТ НА МЕНАЏМЕНТОТ – УСЛОВ ЗА ГРАДЕЊЕ ДОБАР СИСТЕМ НА КВАЛИТЕТ

Elizabeta Mitreva¹

¹Faculty of Technology, Probishitp, Goce Delcev University, Shtip,

¹Технолошки факултет, Пробиштип, Универзитет "Гоце Делчев", Штип,
elizabeta.mitreva@ugd.edu.mk; elizabeta.mitreva10@gmail.com

Abstract

In order to build a solid system that provides quality, the very first thing that is surely necessary is the involvement of each employee, further on, time and knowledge, cooperation among the staff and a sense of teamwork. The introduction of the quality system is teamwork therefore in the environments where the rights and regulation for teamwork are not obeyed this system could be evaluated as unacceptable. One of the hugest changes that are demanded starting the implementation of the TQM (total quality management) strategy within Macedonian companies is to adjust the mentality, release the old habits and the transitional syndrome.

In this paper the following inputs are being given: the findings from the researches in terms of capacity leadership in the Macedonian companies, capability of the managers for a fast decision-making and the readiness for a teamwork according the criteria for wining a European award for quality as well as the directions which each Macedonian company needs to take in order to promote the management system through new TQM strategy, development of staff and teamwork, as well as promoting the processes far earlier before purchasing new technology, especially IT.

Key words: TQM strategy, quality providing system, leadership, management teams.

Анстракт

За да се изгради добар систем за обезбедување квалитет е потребно ангажирање на сите вработени, е потребно време и знаење, соработка меѓу вработените и смисла за тимска работа. Воведувањето систем за квалитет е тимска работа и во средините каде не се почитуваат правилата за тимска работа може уште од почеток да се оцени како неприфатлив. Една од најголемите промени кои ги бара новата TQM стратегија (Total Quality Management) кога се работи за македонските компании е промена на менталитетот и ослободување од старите навики и транзициониот синдром.

Во овој труд се дадени наодите од истражувањата во поглед на капацитетот на лидерството во македонските компании, способноста на менаџерите во донесување одлуки и спремност за тимска работа спрема критериумите за добивање Европска награда за квалитет, како и насоките низ кои треба да поминат македонските компании за унапредување на деловните процеси, производител/услугите. Решението е најдено во унапредување на менаџмент системот преку нова TQM стратегија, развој на кадрите и тимско работење, како и унапредување на процесите и тоа далеку порано, пред купување на нова технологија, посебно ИТ.

Клучни зборови: TQM стратегија, систем за квалитет, лидерство, менаџмент тимови.

INTRODUCTION

The management in certain companies that are tending towards implementing of TQM, but also bearing in mind the necessity to improve their business processes, stimulates generating of new ideas, undertaking codification actions or transfer of ideas coming from the staff in any explicit form of their implementation. The generating of new ideas is a result of innovativeness and creativity of the employees and it could be further stimulated with other given activities straight from the management. The road to success^{1,2} leads towards implementation of improvements of innovations of the business processes, creating an innovation climate from the management side, which stimulates one to a creative thinking and original solutions. Main designer of the innovation climate is the top management, that needs to be enthusiastic for innovations, and being innovative himself/herself – thinking outside the rough schemes of business and being open to new ideas, ready to accept the risk, and to be able to provide the necessary resources for realization, being able to listen, able to encourage and support the employees, to be able to trust and able to be tolerant to any failures and errors. The number of leaders and managers ready for teamwork is very small, in terms of Macedonian conditions.

Managers are expected to ease up the work and to teach, helping to create an environment where the individuals of the teams will achieve their optimum, and not playing experts themselves.

FINDINGS AND ANALYSES OF THE RESEARCH FINDINGS

The analyses were implemented over Macedonian companies in terms of capacity of the leadership and capability of the managers for decision- making and capability for teamwork. The researches were done through questionnaire and a detailed analysis of the condition³. Regarding the grade of success in a company, one of the parameters that represent criteria for winning a European award for quality is the leadership capacity.

The structure of the examined companies (151) – the participants in the research according the economical activity that it belongs to (National qualification of activities –NKD Rev. 2 –“Official Gazette of R. of Macedonia” no. 147, 26th of November 2008) is given in a fig. 1.

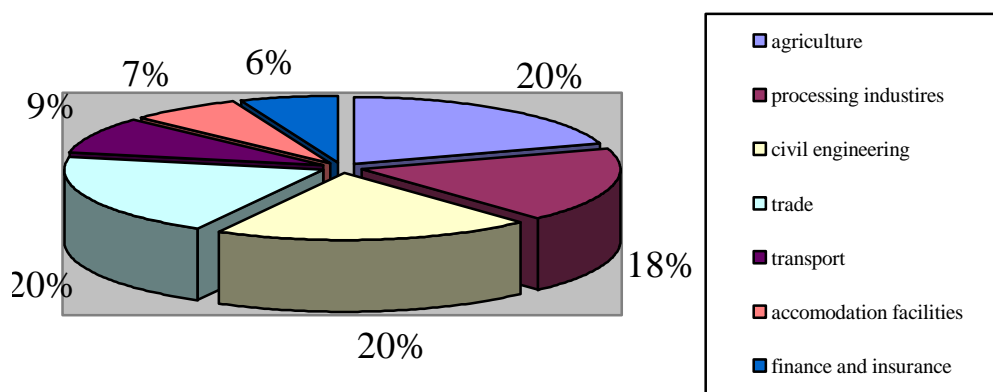


Fig.1: Companies' participation divided according their economic activities

The behavior and the measures that are undertaken by the top management and the other managers need to be inspiring, supporting and to be able to promote TQM, and to create a working atmosphere with trust and respect.

¹ EFQM, Common Interest Day Workshops - Management of Innovation, *Quality Link* Vol.9, No 51, December, 7-11 (1997).

² EFQM, Successful approach to the Management of Innovation, 1998, pp.5.

³ E. Mitreva, Integral Methodology For Designing And Implementing Of TQM System Within Companies, Doctoral Dissertation, Skopje, 2010.

In order to receive proper information on the behavior of the leadership in Macedonian companies, and how the top management is creating a working atmosphere within their company, here is the data:

- 80 of the examinants, or 53% have presented that the working atmosphere is built with a stern working discipline;
- 28 of them, or 19% are using the factor motivation in order to create a solid working environment;
- 24 of the examinants or 16% have declared that the presence of increased trust and respects as well as the absence of fear through explication of everyone's opinion is a possibility for creating quality relations;
- 19 of them or 12% have declared that the working atmosphere is built by monitoring the employees.

The balance between the company's interests and the human rights of the employees is a subtle load on the side of the company. But, even though that the company would protects its interests and would establish an order and discipline, still, if there is no implementation of various motivating activities, there will sure be a shortage of business results. Private companies led by the desire to release the socialistic syndrome have implemented a authoritative management style of the owner- the manager, where any teamwork is considered as a waste of time and the involvement of the employees within the decision-making is taken as a self-ruling and violating the owner's integrity.

The quality providing of the companies is requesting an involvement of the top management, proper election of the teams for solving problems, as well as an improvements of the business processes. For that purpose, the researches that were implemented within Macedonian companies were done in order to receive a proper picture of the manner of solving problems, existing of the managerial teams, building of teams' trust, as well as how much do the managerial teams influence over the improvement of the business process itself.

Regarding the question of the frequency and the efficiency of the teamwork on a managerial level, here is the data, (fig.2):

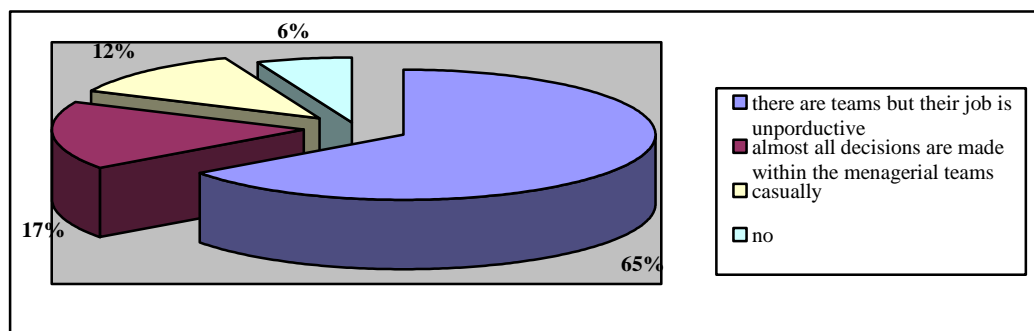


Fig.2: Managerial teams existing within the companies

- 65% of the examinants have declared that *there are permanent managerial teams, but their work is not productive. Those teams are led by managers with an old style that are not changing the team*, following the hierarchy chain in order to achieve the aims of quantity, asking for a constant loyalty towards the executive, hiding and modifying the information;
- 17% of them have declared that *almost every decision is made by the managerial team*. Those teams are sharing and complementing the knowledge and the information with everyone that is needed and those teams are led by managers that are developing the TQM strategy. Those managers are team leaders, reaching over the functional lines, working with everyone in order to achieve quality results. Those team leaders are becoming professionals and are assigned with important tasks to a many different functions. The election of the team members is the base of the results from their work and

the professional abilities. Those teams are dealing with clearly established standards for awarding and sanctioning, they give a clear orders and precise instructions of the employees and as a result of that there are no conflicts, there is a solid working atmosphere and sufficient business results.

- *the nonexistence of constant managerial teams within the companies (about 6%) is referring to the fact that the managers are dealing with activities that are not ones of an interest of the company, which results as a mistrust to the employees as well as a mistrust within the managerial teams.*

The basic problem of the Macedonian companies is that the managers consider the improvements programs as unnecessary and that thanks to the knowledge and the skills that they own, they are placed on the current position. Participation to those programs is considered as one coming with a political background or the credibility of the program is doubted as well.

Japanese experiences⁴, refer to a constant rotation of the working positions and managers tasks (specifically for Toyota and Honda). In our case it should be emphasized that there is no rotation of authorities but it is a case of switching position. In this way the horizons would be widen up and new skills and experiences will be learnt and therefore the capability of accomplishing previous tasks that the managers are always coming back to will never be vanished.

The research on the question how those managerial teams work and what is the quality of the teamwork on the managerial level has indicated as bad functioning of the managerial teams because as of that here is the data:

- 120 of the examinants or 79,6% consider that *the managerial teams function with huge problems;*
- 17 of them or 9,4% consider that *there are problems that are appearing but they are solving them successfully;*
- 14 of them or 11% declared that *the teams are successful.*

The results is indicating to a bad function of the teams within the questioned companies, because almost 91% *of the cases have shown that the problems in the companies are not recognized and are not solved in accordance with the possibilities.*

The problem in the Macedonian companies regarding the involvement of the employees and the teamwork is mutual:

- *there is a mentality issues that is actually an emphasized individualism;*
- *there is a problem with the demarcating of the old habits and the participation in the problem-solving, improvements and innovations.*

The barriers in the work performance of the managerial teams differ from one team to another, and this is most often as a result of: unrealized needs, bad decision-making, unclear defined roles, human conflicts, bad leadership, lack of feedback/ or information, inadequate awarding system, lack of trust within the team and unwillingness to make changes. The basic barriers is in the psychological moment that might be connected with the failure in the cooperation, motivation, conceit, inadequate financial support, inferiority toward a continuous learning and improvement or inadequate training program.

According to many authors^{5,6,7,8}, the key for a successful teamwork is to be prepared for cooperation inside the team. When the members of the team are sharing the same vision and are motivated to accomplish, they are very cooperative and all of that is actually bringing a success. The necessary thing in order to perform a successful teamwork is:

⁴ J. Helling, *Svetksi šampioni*, Prometej»-«Subotica newspaper, Novi Sad, Subotica, 1993, pg.177.

⁵ W. G. Craig, S. C. Lineberry, And Management Mirror: helping senior management teams see their own reality, *Industrial and Commercial Training*, Vol.33, No.7, 242-248 (2001).

⁶ G. Cepujnoski, B. Cepujnoska, *Managing Quality in Practice*, Faculty of Economics, Skopje, 1993, pp.125-150.

⁷ V. Cepujnoska, *Quality Management* –theory, science and practice, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, 2009, 45-90.

⁸ Dž. Grinberg, R. A. Baron, *Behavior within the Organization*, Želnid, Beograd, 1998, pg. 125-463.

- support to every employee;
- preparedness to cooperate with other teams.

In order to accomplish cooperation with a serious businesswise team the interaction among the team's members is essential.

The research that was done in order to examine if the teamwork is influencing positively over the improvement of the quality products/services, has given the following data, (fig.3):

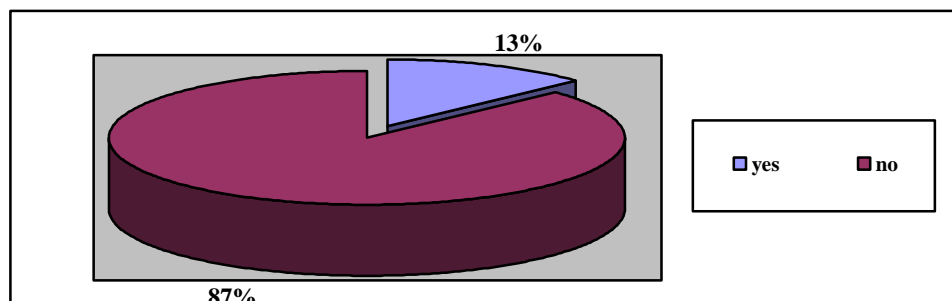


Fig.3: Influence of the teamwork over the product/ service quality improvement

According to the received data it could be concluded that there is a lack of successful managerial teams, that are a truly business potential of the companies, that **would positively influence over the improvement of the product/ service quality**. As of the research it is shown that bad communication among managerial team members and the employees, nonexistence of high level of trust and respect in the teams themselves and their relationship towards the employees is giving a bad business results.

The research on the question if the managerial team members trust and respect each other, here is the data:

In 87% of the examined companies there is not trust and respect and it can be seen by failing to undertake activities for process improvement. Those teams are following the hierarchy chain in order to achieve the quantitative aims.

There are certain differences between the service companies and the manufacturing companies. The first ones have a better cooperation among member of the teams and the latter have a bad cooperation in terms of the company.

There are certain differences between the private and the public sector. It is evident that most of the private companies, in 58% deal with better communication, more efficient problem-solving and overwhelming of conflicts. The managers are tending to build better business relations with the employees and there are not conflicts among them. On the other hand, in the public sector the communication is insufficiently developed, the employees are not cooperating and the conflicts are difficult to be overwhelmed. Managers do not tend to build good relations with the employees because they consider that they have a monopolistic position.

As of the question regarding how much the managers enjoy the trust of their employees, here is the data, (fig.4):

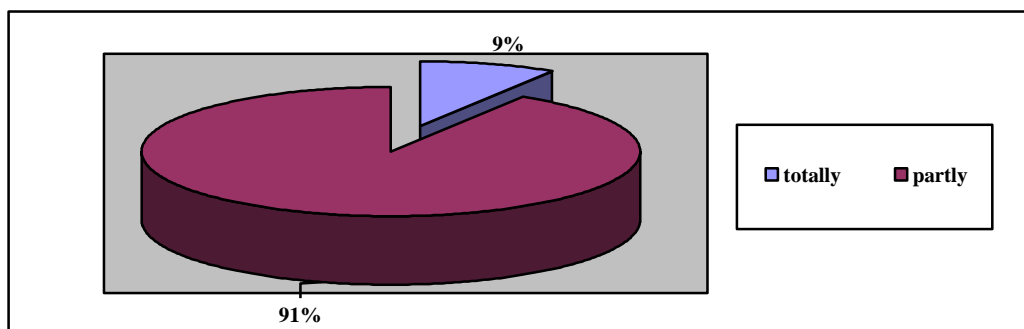


Fig.4: Employees loyalty towards the managers

The lack of trust in 91% of the companies refers to a distant attitude of the managerial teams by the employees which leads to a constant conflicts and bad management functioning.

There are only 9% of the companies *where positive reflexive feedback is present among managers and employees*, because the successfulness of the managerial teams is depending on trust and employees' engagements therefore it is necessary for the managers to make an additional effort and build solid business relation with the employees.

9% of the examinants have declared that the managers enjoy the trust of the employees which is a result of their clear, sequential and honest relations towards the employees.

The leaders acknowledge and reward the efforts and the results of the employees

The norms for accomplishing tasks are one of the most important matters that each company management is dealing with. Determining the volume of the realized job within a timeframe should not refer to the amount only but quality and productivity as well. When the norm is being determined it must be taken into consideration the accomplishment of the defined quality.

As of the research, regarding the defining of the norm within the working obligations here is the data:

- 52 of the examinants, or 34,4% define norms *in an activity volume and a timeline for their accomplishment*;
- 36 of them or 23,8% have defined the norms *through the working time*;
- 32 of them or 21,2% have determined the norms only by *the activity volume*;
- 27 of them or 17,9% besides the volume and the timelines *have defined the quality of the assigned activities*;
- 4 of them or 2, 7% have declared as other.

As of other, as a responding option above it is given that the defining of the norms of the working obligations can be done my: *quality of the accomplished tasks*. The working norms and standards of the products/ services are acceptable only where the quality needs to be provided and through the realization of certain operations. In cases where those norms stand as an obstacle on the road to the continuous improvements of quality, they need to be reduced.

The management must function the qualify each individual in the organization in order to find an answer to the unknown changes and to establish a process of continuous improvement – innovations in accordance with the operative managing of the company.

151 of the examinants or 100% have responded that there is a quality norm but the practice 17, 9% shows that this is actually a quantity norm.

As of the research about whether within the company the innovations are being rewarded and how much of the total income is invested into innovations, research and development, here is the data:

- 43%; *of the companies do not invest into innovations, research and development*;
- 22% of the examinants *are sorting out more than 1,0% of the total incomes*;
- 20% of them *are sorting out between 0,5%- 1,0% of the total income*;
- 15% of them *are sorting out less than 0,5% of the total income*

The companies that are investing into innovations, research and development, only 7% of them *are rewarding the innovations, which actually indicated that the top management is influencing non-motivating among the employees within their desires and intentions* to include additional efforts into the innovative activities. *Investing into innovations, researches and developing are minor, in terms of the number of organizations and in term of the amount.*

The most important role within the investment of innovations lays into the customer services and the agriculture. Innovativeness is a part of the corporative culture. As of the innovations, management in the highly developed countries had become as one of the most important matters in the quality managing of the company, and even more than that. It is known that the marketing, positioning on the market and building an own brand are not only methods for sales improvement and increase of the profit but a special condition within the employees' awareness.

Therefore, the innovativeness has stopped to be taken only as a work within the missions and company's visions, but it is a necessary condition within the awareness of each individual. The experiences of the TQM strategy worldwide compared with the condition of our companies are giving the following:

TQM strategy up until today has given the best results in Japan^{9,10}. It has been built upon the values of the Japanese culture and mentality, adjusted to accept the values of the western civilization.

In order to find the key to success in our companies it is important to analyze some of the features of the Japanese and our mentality in order to get the lesson out of it.

The Japanese¹¹ being aware of their defects have developed their lacking abilities on the bases of the existing values. As of the general beliefs, they are reproductive and less creative but own an emphasized collectivity spirit. They have developed the teamwork up to a point of flawlessness, without suffocating and developing the individualism and creativity at the same time. On the other hand, *Macedonians during the years behind were building the collectivism, suffocating the creativity and individualism.*

Thanks to that, Japan today besides USA owns the largest number of innovations in the world as a result of the stimulating of the cooperativeness *instead of confrontations, which are specific feature of our mentality.*

Besides that, the Japanese are focused on the everyday minor improvements opposite of the Macedonians that are oriented towards creating something big and spectacular.

One of the most important features of the Japanese mentality is¹²: persistence and orientation of the systematic and long-term solutions and results. *In Macedonia, most of the time the giddiness, improvisation-oriented and short-term solutions are present. Therefore the results are present only when there are high aims that need to be reached, rare ones because they demand a big amount of energy. All of this is possible only under the leadership of a strong leadership.*

Our attitude towards life is to be lived in a single-day installment, which indicates to the lack of vision for the future, because we own huge vital energy. That is actually the strength of Macedonia civilization, its quality etc but still lacking in the refined attitude towards life and planning of the future. When this vital energy runs out it will be undertaken from the intellect. In order to understand how the Western countries have accepted the Japanese experiences with great efforts,¹³ and have adjusted with their mentality, it is advisable that *Macedonian characteristics should be compared with the English ones.*

Macedonians didn't manage to learn the self-overcoming. They own a vivid temperament, fast action on any influences, no power to control their feelings and hence come the grumpiness, passion desires and lots of anger – when the wishes are not coming true. It doesn't mean that they are mean people but not being able to control own feeling, they are ready to present issues much worse that it really is, and all that even after the first impression. Macedonians actually do not lack of clear thoughts and wisdom, but practice instead fast decisions without a previous quite thinking.

The difference between Macedonian and English well-behavior is that Macedonians are ready to do anything if it is about people they really care about, which is rather more than the English.

But Englishman are ready to do the same thing even for the people they don't really care about it they see them in trouble. *Macedonians make good things out of love and the Englishmen do it with a sense of duty.*

⁹ K. Ishikawa, President Touka Henkau Sozo Gakkai, "Thoughts on risk management "Creativity and risk management", JUSE, *Societas Qualitatis*, Vol.9 No.3 July/Aug, 5 (1995).

¹⁰ H. Sasaoka, The QC circle evolution from TQC to TQM, a management perspective, JUSE, *Societas Qualitatis*, Vol.9, No.4 Sept/Okt, 5 (1995).

¹¹ H. Kratsu, Tokai University, "Concept engineering points in developing hit products", JUSE, *Societas Qualitatis*, Vol.9, No.2 May/June, 3 (1995).

¹² W. Latzko, D. Saunders, Four Days with Dr. Deming, Addison-Wesley Publishing Company, USA, Canada, (1995).

¹³ N. Kano, *Business Strategies for the 21 st Century and Attractive Quality Creation*, ICQ, Yokohama, 1996, pp.105.

The ability to use the self-control makes the Englishmen master of their own feelings. They have calculated exactly what about, where and how much should they care. Thanks to that constrain they keep their feelings together regardless if they confront each other. They are able to separate their public personality from their private one. Dealing with the duty, they are faceless and callous. They don't recognize goodwill, mischief, etc which are actually Macedonian traits.

Analyzing this, we are reaching to the features of Macedonian mentality, which give the opportunity to penetrate, most often naively and imprudently for certain purposes only when getting attention and a friendly gesture and not confrontation.

This indicates about the approach that has to be implemented, for the motivating involvement of the employees' potential within the teambuilding in the Macedonian companies. Referring to the fact that the great nations are adjusting to the changes. Therefore, it should be emphasized that both nations are strong traditionalists and do not give up the values of their tradition; as an addition they involve external mental models in the building of their new experience.

The experience with the Japanese have shown that in order to activate the human behavior it is essential to: be persistent, patient and stimulation in the top management, practice trainings and motivation of the employees etc. The concept of managing the human resources in Japan is based on the following fact: knowing their place and role in the organization, the employees can comprehend the organization philosophy of itself the best and its tendency towards the realization of the organization purposes.

INSTEAD OF CONCLUSION

The problem with the Macedonian mentality lays in the fact that they persistently and irrationally go against the external mental models, instead to being wise and analyze them and implement them. When they accept new mental model without a detailed analyzes, easily, they unwisely give up from the traditional model. The very basic problem is how to join own traditional values that rule the work successfully.

Macedonians have a history in living in a place that is bordered with the global cultures, religions and civilizations. Many conquerors have brought their own mental model (through the religion, culture, standards...) as well as their conquering methods. Therefore there is a defensive mechanism that has been built towards the foreign and new values, fearing not to lose their own identity. All of these cause isolation and creating an illusion of self-adequacy. In this way there is a resistance towards continuous learning and changes and therefore towards success as well which could be ultimately reached through new competences and adjustments.

TQM strategy has given the possibility to the Japanese to join their tradition mental model with the new mental model of their traditional eastern culture that within itself is carrying certain values from the western civilization. The results that are coming from the people of Macedonian origin living abroad are showing that they have successfully joined their huge talent and the individual mental potential with the world known methods and techniques which indicated to the fact that Macedonia own huge unused potential.

Many of Macedonian companies are based on the traditional approach and therefore there is a need of reorganization necessity or reengineering of the whole business. Nevertheless, the most important aspect that is being developing into new theory is based on the third approach i.e. to an organization that is capable to be exposed on learning novelties. Hence the conclusion is that the successful functioning of the company is possible only with a solid function of the managerial teams, good cooperation with the employees, existence of new standards of rewarding and penal, clear orders and precise instructions of the employees instead of agreeing with them and all of these would be done only if there are managers that are developing the TQM strategy.

BIBLIOGRAPHY

1. Beardwell, I., Holden, L., Claydon, T. *Human Resource Management; A Contemporary Approach*, Prentice Hall, Fourth Edition, 2004, pp.124-387.
2. Craig, W. G. & Lineberry, S. C. And Management Mirror: helping senior management teams see their own reality, *Industrial and Commercial Training*, **Vol.33**, No.7, 242-248 (2001).
3. Cepujnoski, G. & Cepujnoska, V. *Managing Quality in Practice*, Faculty of Economics, Skopje, 1993, pp.125-150.
4. Cepujnoska, V. *Quality Management – theory, science and practice*, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, 2009, 45-90.
5. Ciampa, D. Almost Ready: How Leaders Move Up, *Harvard Business Review* **83**, No.1, (2005).
6. EFQM, Common Interest Day Workshops - Management of Innovation, *Quality Link* **Vol.9**, No 51, December, 7-11 (1997).
7. EFQM, *Successful approach to the Management of Innovation*, 1998, pp.5.
8. Grinberg, Dž. & Baron, R. A. *Ponašanje u organizacijama*, Želnid, Beograd, 1998, str. 125-463.
9. Helling, J. *Svetski šampioni*, Prometej»-«Subotičke novine, Novi Sad, Subotica, 1993, str.177.
10. Ishikawa, K. President Touka Henkau Sozo Gakkai, "Thoughts on risk management "Creativity and risk management", JUSE, *Societas Qualitatis*, **Vol.9** No.3 July/Aug, 5 (1995).
11. Kratsu, H. Tokai University, "Concept engineering points in developing hit products", *JUSE, Societas Qualitatis*, **Vol. 9**, No.2 May/June, 3 (1995).
12. Kano, N. *Business Strategies for the 21 sr Century and Attractive Quality Creation*, ICQ, Yokohama, 1996, pp.105.
13. Latzko, W. & Saunders, D. *Four Days with Dr. Deming*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, Canada, (1995).
14. Mitreva, E. *Integral Methodology For Designing And Implementing Of TQM System Within Companies*, Doctoral Dissertation, Skopje, 2010.
15. Robbins, H. & Finley, M. Why Teams Don't Work. What Went Wrong and How To Make It Wright, *Orion Publishing Group*, (1996).
16. Sasaoka, H. The QC circle evolution from TQC to TQM, a management perspective, JUSE, *Societas Qualitatis*, **Vol.9**, No.4 Sept/Okt, 5 (1995).
17. Woodall, J. & Winstanley, D. *Management development: Purposes, processes and prerequisites*. In *Management development: Strategy and practice*, Oxford: Blackwell, 1998, pp. 3-17.



PRODUCTION OF A COPPER-BASED SHAPE MEMORY ALLOY WITH SMALL CROSS SECTION

DOBIJANJE ŽICA MALOG POPREČNOG PRESEKA OD LEGURA NA BAZI BAKRA SA MEMORIJOM OBLIKA

Ana Kostov¹, Dragana Živković²

¹Mining and Metallurgy Institute Bor, Serbia

²University of Belgrade, Technical Faculty Bor, Serbia

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor, Srbija

ana.kostov@irmbor.co.rs; dzivkovic@tf.bor.ac.rs;

Abstract

Technological production of small cross section of a copper-based shape memory alloy with 26.3%Zn and 4%Al with room temperature transformation are shown in this paper. Results of metallographical and mechanical investigations, as well as investigation of hysteresis of this material are presented too.

Key words: copper-based shape memory alloy, shape memory effect, martensitic transformation

Izvod

U radu je prikazan tehnološki postupak za dobijanje žica malog poprečnog preseka od legura na bazi bakra sa memorijom oblika sastava 26,3%Zn i 4%Al koje ima transformaciju na sobnoj temperaturi. Takođe, prikazani su i rezultati metalografskih i mehaničkih ispitivanja, a ispitan je i histerezis ovog materijala.

Ključne reči: legura na bazi bakra, efekat memorije oblika, martenzitna transformacija

Introduction

The shape memory effect had been noted as early as 1938, when A.B. Greninger and V.G. Mooredian [1] showed that the martensite phase in brass could be made to form and disappear with a change in temperature.

From that time to now, the essential step forward was done to understand the nature of shape memory alloys.

The effect of shape memory is ability of some metals and alloys deformed in martensite state or at temperature interval of martensitic transformation to regain their original shape during the heating process due to complete or almost complete absence of deformation [1,2]. The heating process causes restoration of crystals in high-temperature phase called beta or parent phase and the removal of plastic deformation. In the same time, all physical and mechanical properties are restored. During the shape recovering process, the alloys can produce a displacement or a force, or combination of the two, as a function of temperature. The starting force of recovering shape process is difference between free energies of parent and martensitic phases during the reverse transformation. The complete shape recovering is only notice if the

martensitic transformation is crystallography reverses and if the deformation process is done without plane shearing [1,2].

Shape memory effect has been studied for many binary and ternary alloys, as well as for some pure metals. However, wide application can be found only for nitinol (Ni-Ti alloys) and copper-based alloys that show shape memory effect. Copper-based alloys, compared to nitinol alloys, possess somewhat lower mechanical properties due to their larger grain size and elastic anisotropy [3,4]. But, they can be improve, considerably without deterioration of shape memory effect, by small grain, method of rapid solidification, sinter metallurgy or by adding the elements such as Zr, V, B, Ti, Cr, etc. [5].

Present copper-based alloys with shape memory effect are developed from three binary systems of alloys: Cu-Zn, Cu-Al and Cu-Sn. The shape memory effect is extensive studied in Cu-Zn alloys with Al, Si, Sn, Ga and Mn adding, as well as, Cu-Al alloys with Ni, Be, Zn and Mn adding. Element adding in Cu-Zn and Cu-Al alloys was done in the aim to regulate the temperature of martensitic transformation and to optimize the thermal stability and mechanical properties [6].

Experimental part

The Cu-Zn-Al shape memory alloys contain from 68% to 80% copper and from 20% to 32% zinc, and aluminum in different portions. The temperature of martensitic transformation of these alloys depend a lot of composition. Namely, only small change of composition causes a large variation of temperature of thermoelastic martensitic transformation, due to is necessary to keep selected composition of alloy during the production process. This is very difficult, because of zinc evaporation. This problem is specially expressed at classical method of shape memory material production.

The copper-based shape memory alloys are usually obtained by classical method of melting, casting and manufacturing. Generally, all alloys with martensite structure have heavy plastically deformation, which is consist of few cycles of rolling at hot and drawing at cold with series of intermediate annealing treatments, from ingots to rods and wires of small cross-section. However, it is necessary to keep chosen composition of alloy during the production process, which is difficult by zinc evaporation during casting process. Also, plastically deformation of these alloys is heavy, with a lot of operations of rolling, drawing and intermediate annealing treatments.

Because of that, we try to produce copper-based shape memory alloys by using technology of continuous casting of wire and profiles of small diameters, which is developed in Mining and Metallurgy Institute Bor for some pure metals [7,8].

The principle of this method of continuous casting is used the procedure of crystallization above the melt for directly obtaining of the copper-based shape memory 8 mm wire. The principle of technology is as follows:

The cooler for copper-based shape memory wire casting is dipped into the melt to the depth of h . The protection shell made of heat-resistant material, which does not react with molten alloy and layer of heat-insulation material, protect the cooler from the influence of the melt and high temperatures. Hydrostatic pressure of surrounding melt drives the molten alloy into graphite crucible. The molten alloy hardens in the crucible by heating exchange through primary part of the crystallizer, which is water-cooled. Hardened wire leaves graphite crucible at a high temperature.

For prevention of oxidation of cast wire caused by high temperature on its surface, vacuum is used. Apart from above mentioned role, vacuum serves also for provision of required differential pressure inside cooler, which enables penetration of molten alloy into graphite crucible. For prevention of oxidation of cast wire after leaving the cooler, temperature on its

surface should be below 60 °C [7]. Cooling provides this cast wire in the secondary part of crystallizer. Cast wire drawing is done according to the drag-pause schematic.

Process stability is ensured by adjustment of wire drawing speed and heat removal from its side surface.

Results and discussion

Technology procedure of copper-based shape memory alloy with small cross-section is consisted of follow phases: material preparation for charge, carrying charge into the furnace, melting, casting and coiling wire up to coiler. Oxygen-free copper pre-alloys Cu-Zn (49.56%) and Cu-Al (44.69%) contain the charge.

Although the temperature of martensitic transformation of Cu-Zn-Al alloys with shape memory effect can be regulated in wide interval, the practical upper limit is about 120 °C, due to transformation became unstable above this temperature because of rapid ageing. Because of this reason, calculating and preparing the charge are carried out on the base of chosen chemical composition for Cu-Zn-Al alloy: Cu-69.7%, Zn-26.3% and Al-4%, which is obtained.

After obtaining of 8 mm wire, the samples of wires are treated in the aim to obtain the wire of 1.8 mm with the shape memory effect as follows:

- 2h of homogenization at 800 °C in low oxidation atmosphere
- Drawing to the dimension 4x4
- Thermal treatment: 15 min of annealing at 400 °C, quenching in water, 120 min annealing at 550 °C, cooling in furnace to 450 °C and air cooling,
- Drawing to the dimension 1.8 mm
- In the aim to reach the martensite structure, samples are heating 5 min in nitrogen atmosphere at 800 °C and quenched in cold water
- In martensitic state the alloy was memorized.

In the aim to determine the characteristics of obtained copper-based shape memory alloy, investigations of mechanical properties and metallography are done. The average values of mechanical properties: the tensile strength and ultimate tensile strength (R_m and $R_{p0.2}$), elongations (A_5 and A_{10}) are carried out. Obtained results are shown in Table 1.

Table 1. Results of the investigated mechanical properties

Sample No.	State	R_m , MPa	$R_{p0.2}$, MPa	A_5 , %	A_{10} , %
1	Annealed	586.5	-	31.28	25
2		583	352.4	31.52	25.5
1	Thermal treated	595	194.4	10	12.5
2		633.5	245.7	11.05	9

According to the results of mechanical investigation shown in Table 1, it is noticed that wire in thermal treated state has higher values for tensile strength and smaller for ultimate tensile strength and elongation. That means the wire, which is thermal treated, is reached the martensite structure.

This conclusion is verified by metallography, Figs. 1-2.

Microphotography of shape memory copper-based wire, Fig.1, shows typical view of shape memory copper-based alloy with ($\alpha+\beta$) structure of brass with large grain and needle-shaped martensite. The microphotography of thermal treated sample at 800 °C and quenched in water is shown in Fig.2. It could be seen a large grain of β -phase, and the edges of the grain began to stand martensite. The transformation is not completed, and the structure of the section is

not homogeneous. It also noted the appearance of initial cracks, which is characteristic of the martensite structure of these alloys.

In addition to mechanical and metallographic tests, investigated the hysteresis of this material is done, too. Test sample was heat-treated and loaded in one cycle of elongation of 1.5%. When it relief, it was observed permanent elongation.

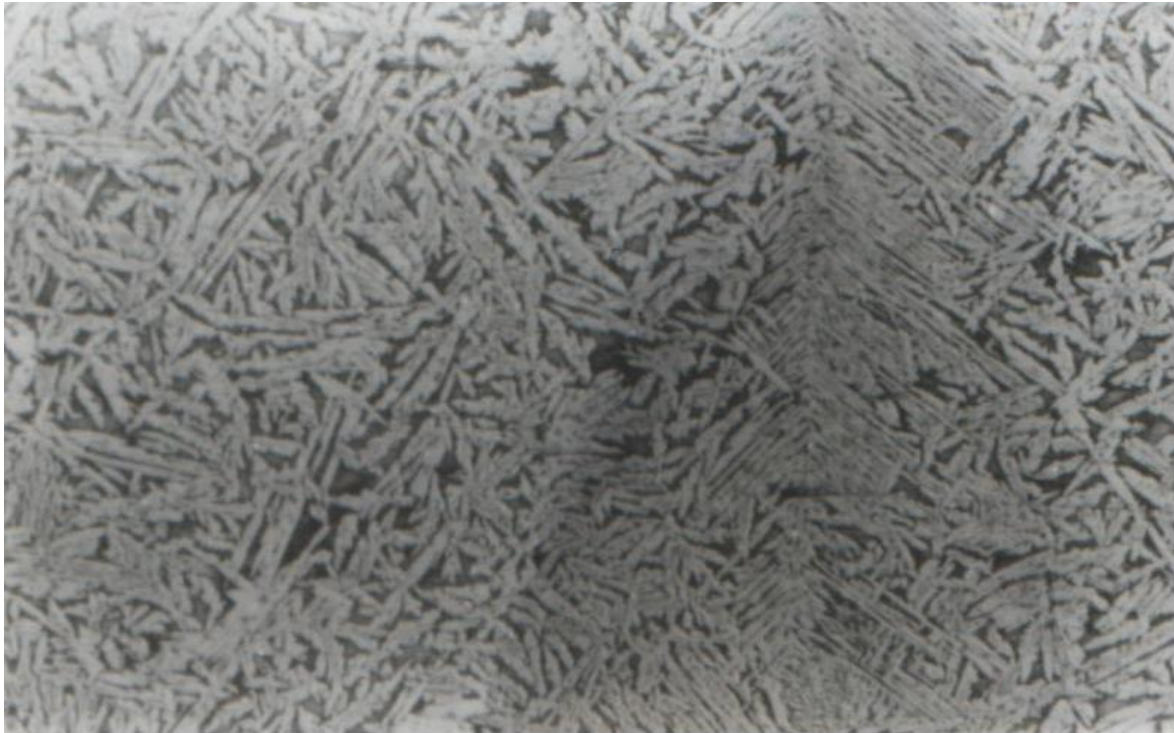


Fig.1. Microphotography of Cu-Zn-Al as-cast wire (80:1)

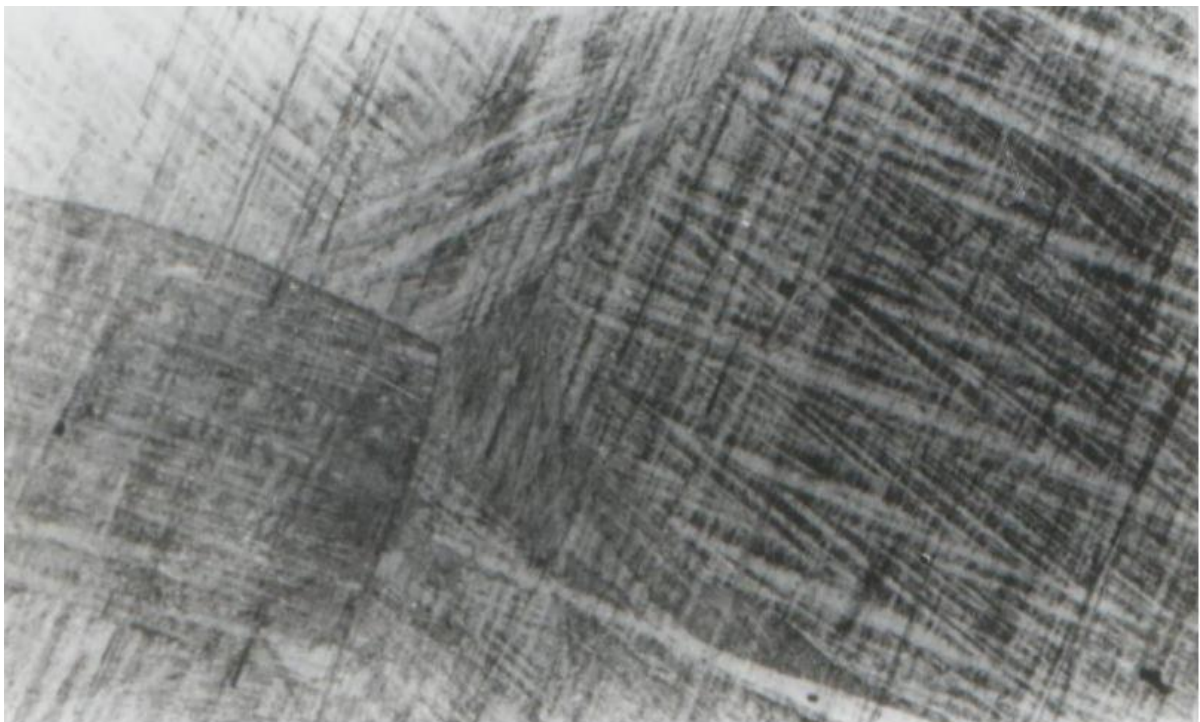


Fig.2. Microphotography of Cu-Zn-Al thermal treated wire (50:1)

The same sample was again subjected to stretching and elongation of 1.5% excluding the residual elongation of the previous tests. In this repeated test, temperature was 60 °C. In relieving the residual elongation was very little.

Presented phenomena can be explained as follows. In the first case, the tension is caused by the shape memory effect of tested wire. Heating the sample was activated transformation process and thus the material after release of strain, returned to its original shape.

In the second case, the increased strain to tension is the result of permanent deformation at room temperature, and phenomena in which is increasing of test temperature increase the stress strain.

Conclusion

The shape memory copper-based alloy with 26.3%Zn and 4%Al and room temperature shape memory transformation are shown in this paper, as well as an overview of the technological process used for obtaining the wires of small cross-section.

Based on shown data, the satisfactory results are obtained. Also, according to classical method of production, this method of production by method of crystallization above melt is very simplified, cheaper and flexible, and gives better quality of product.

References

1. Schetky M.L., *Sci American*, 1979, 11, 68.
2. Otsuka K., Shimizu K., *Splavi s efektom pamjati form*, Metallurgija, Moskva, 1990. (in Russian)
3. Ghosh B., Banerjee M.K., Seal A.K., *Mater. Sci. & Techn.*, 1990, 28, 7, 1291.
4. Wayman C.M., *Journal of Materials*, 1980, 6, 129.
5. Guilemany J.M., Gil F.J., *Journal of Mater. Sci.*, 1991, 26, 4626.
6. Kostov A., Živković Ž., *Thermochimica Acta*, 1997, 291, 51-57.
7. Arsenović M., *Journal of Mining and Metallurgy*, 1995, 31, 2, 199-208.
8. Arsenović M., Kostov A., *Kontinualno livenje profila malih poprečnih preseka*, Monografija, Bor, 2001, (in Serbian).



THE INFLUENCE OF DENSITY AND TEMPERATURE OF DILUTED SUSPENSION ON RED MUD SETTLEMENT AND QUALITY OF ALUMINATE SOLUTION

UTICAJ GUSTINE I TEMPERATURE RAZBLAŽENE SUSPENZIJE KAO I VRSTE RASTVORA U KOJE SE PRIPREMA EMULZION I FLOKULANT NA BRZINU TALOŽENJA CRVENOG MULJA I KVALITET ALUMINATNOG RASTVORA

Dejan Smolović¹, Mira Vukčević², Dragoljub Blečić²

¹ KAP-Alumina production, Podgorica

² Faculty of Metallurgy and technology, University of Montenegro, Podgorica

¹ KAP – Fabrika za proizvodnju glinice Podgorica

² Metalurško – tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Podgorica

mirav@ac.me; dragob@ac.me

Abstract

The objective of this investigation is defining of the effects of emulsion flocculants preparation in different solutions. The influence of temperature and density of diluted solution as the medium for flocculants adding on red mud settlement have also been investigated.

The results indicate better effects in terms of settlement velocity as well as clarity when the emulsion flocculants HX300 has been used in comparison with the effects of flocculants prepared in industrial water.

Increasing of diluted suspension temperature with the flocculants HX300 the red mud settlement velocity has been increased. The clarity of aluminate solution was of the better quality. Increasing of the diluted suspension density has the negative effect on red mud settlement effects. The increased dilution of the suspension after the bauxite leaching (with the HX300 flocculants) increases the red mud settlement velocity and influence the better quality of aluminate solution in terms of quality.

Key words: red mud, flocculants, settlement, aluminate solution

Izvod

Istraživanja imaju za cilj da se na bazi eksperimentalnih rezultata, utvrdi efekte pripreme emulzionog flokulanta u različitim rastvorima, kao i uticaj temperature i gustine razblažene suspenzije u koju se dodaje emulzioni flokulant na efekte taloženja crvenog mulja.

Dobijeni rezultati pokazuju da priprema emulzionog flokulanta HX 300 u alkalnim rastvorima daje znatno bolje rezultate u pogledu brzine taloženja crvenog mulja i bistroće preliva (rastvora aluminata) u odnosu na pripremu istog flokulanta u industrijskoj vodi.

Sa povećanjem temperature razblažene suspenzije u kojoj se dodaje emulzioni flokulant HX 300, povećava se brzina taloženja crvenog mulja i poboljšava kvalitet (bistroća) aluminatnog rastvora, dok povećanje gustine razblažene suspenzije u koju se dodaje emulzioni flokulant negativno utiče na efekte taloženja crvenog mulja

Takođe sa povećanjem razblaženja suspenzije nakon procesa luženja boksita u kojoj se dodaje emulzioni flokulant HX 300, povećava se brzina taloženja crvenog mulja i poboljšava kvalitet (bistroća) aluminatnog rastvora.

Ključne riječi: crveni mulj, flokulant, taloženje, aluminatni rastvor

Uvod

Operacija odvajanja crevnog mulja od aluminatnog rastvora se odvija u posudama sa velikom površinom (dekanterima) uz dodatak odgovarajućeg flokulanta.

Mnogi mineralni procesi proizvodnje zahtijevaju dobijanje veoma čistih rastvora sa minimalnim količinom suspendovanih čvrstih čestica ili dobijanje čvrstog produkta sa minimalnom količinom tečnosti. U proizvodnja glinice po Bajarovom postupku potrebno je što je moguće više ispuniti oba zahtjeva.

Richardson i Zaki [1] su pokazali da Stoksova jednačina koja opisuje taloženje čvrstih čestica iz rastvora važi i za opisivanje taloženja agregata čestica.

Poznato je da je brzina taloženja čestice proporcionalno kvadratu veličine agregata čestice, tako da malo povećanje veličine čestica ima veliki uticaj na brzinu taloženja. Ovo naročito važi za male čestice ($< 50 \mu\text{m}$) za koje je vrijeme taloženja jako dugo i gdje svako povećanje čestica putem stvaranja agregata može imati značajni uticaj na povećanje njihove brzine taloženja. Agregacija čestica je od velike važnosti za odvajanje crvenog mulja od aluminatnog rastvora [2].

Stvaranje agregata čestica zavisi od vjerovatnoće sudara čestica, od temperature rastvora, od kolizije čestica za vrijeme sudara, kao i od vjerovatnoće odvajanja čestica od agregata.

Frakcija efektivnog lijepljenja čestice (α) između dvije čestice, prečnika r_i i r_j na rastojanju d je data jednačinom Fuchs-a

$$\frac{1}{\alpha} = 2 \int_2^{\infty} \exp\left(\frac{V}{kT}\right) \frac{dS}{S^2} \dots\dots\dots 1$$

gdje su: α - frakcija efektivnog lijepljenja čestice

k - Bolcmanova konstanta

S - $2d / (r_i + r_j)$

V - ukupna energija interakcije

T - temperatura

Agregacija može biti indukovana sa dugim lancima adsorbovanih sa nekoliko aktivnih mjesta stvorenih od dvije ili više čestica. Flokulant sa svojim makromolekulskim lancima mogu obezbijediti takvo efikasno spajanje ako površina čestice nije kompletno prekrivena sa polimerom [3].

Da li će se flokulant adsorbovati na površinu čestice i da li će doći do stvaranja agregata čestica najviše zavisi od svojstava samog flokulant kao i od svojstava rastvora (temperatura, gustina, jonske veze između čestica, viskozitet, pH itd.). [4 i 5]

Flokulanti koji daju dugačke agregate (otvorene agregate) sadrže više rastvora a kao takvi daju nižu gustinu crvenog mulja na dnu dekantera. Za brzo taloženje i za oslobađanje rastvora od crvenog mulja su poželjni flokulanti sa kojima se dobijaju veliki tj.gusti (kompaktni), sferoidni agregati. [6]

Ekperimentalni dio

Za eksperimentalna ispitivanja uticaja temperature i gustine razblažene suspenzije u koju se dodaje emulzioni flokulant na efekte taloženja crvenog mulja, korišćena je industrijska razblažena suspenzija sledećeg sastava:

Hemijski sastav tečne faze (aluminatnog rastvora): $\text{Na}_2\text{O} = 158,9 \text{ g/l}$, $\alpha_k = 1,57$.

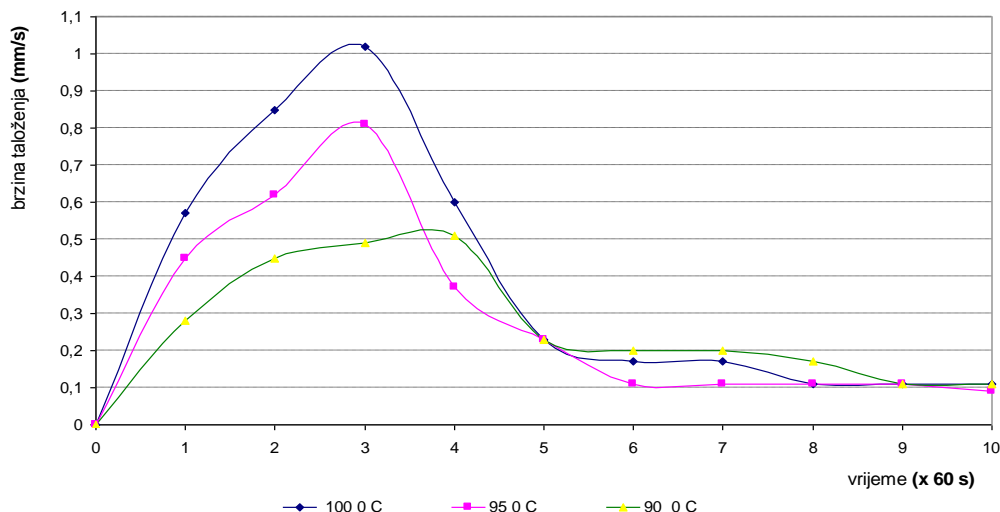
Hemijski sastav čvrste faze (crveni mulj): $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,1 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 42,2 \%$, $\text{Na}_2\text{O} = 0,375 \%$,

$\text{Na}_2\text{O} = 5,42 \%$, $\text{SiO}_2 = 13,31 \%$, $\text{Zn} = 0,407 \%$, $\text{TiO}_2 = 4,75 \%$, $\text{CaO} = 2,8 \%$ T.O. = 0,35.

Suspenzija: $t = 90 - 100^\circ\text{C}$, $\rho = 1310 \text{ do } 1330 \text{ g/l}$.

Rezultati i diskusija

Na slici 1. prikazani su rezultati brzine taloženja crvenog mulja sa dodatkom rastvora flokulanta HX 300 ($c = 0,25\%$) u količini od 500 g/l u razblaženu suspenziju gustine 1320 g/l i pri različitim temperaturama 90°C , 95°C i 100°C . Flokulant je pripreman u alkalnom rastvoru ($c_{\text{NaOH}} = 0,065\%$ i $t = 50^{\circ}\text{C}$).

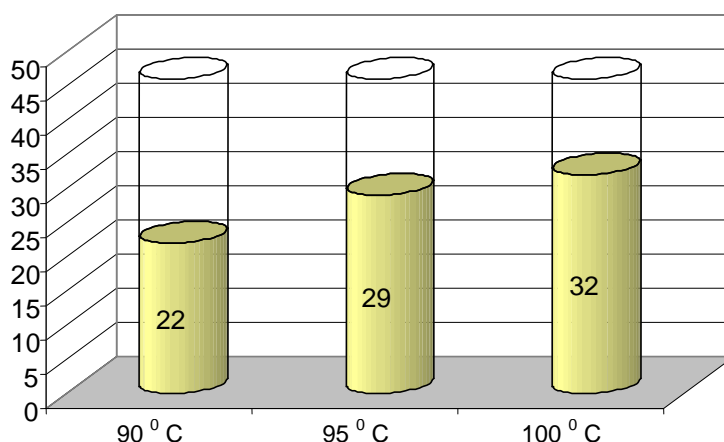


Slika 1. Promjena brzine taloženja crvenog mulja u zavisnosti od vremena sa dodatkom flokulanta HX 300 u količini od 500 g/tc.m. u razblaženu suspenziju različitih temperatura

Sa slike se vidi da pri dodavanju emulzionog flokulanta HX 300 u količini od 500 g/tc.m., na temperaturi razblažene suspenzije od 90°C , maksimalna brzina taloženja crvenog mulja iznosi 0,52 mm/s, na temperaturi od 95°C brzina taloženja crvenog mulja se povećava na 0,81 mm/s, a na temperaturi od 100°C ona iznosi 1,1mm/s.

Izmjerene bistroće aluminatnih rastvora dobijenih nakon završenog taloženja crvenog mulja sa dodatkom flokulanta HX 300 u količini od 500 g/tc.m. u razblaženu suspenziju na različitim temperaturama prikazane su na slici 2.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da se sa povećanjem temperature razblažene suspenzije od 90°C do 100°C , pri konstantnoj količini dodavanja emulzionog flokulanta HX 300 (500 g/tc.m.), poboljšava bistroća aluminatnog rastvora sa 22 na 32.

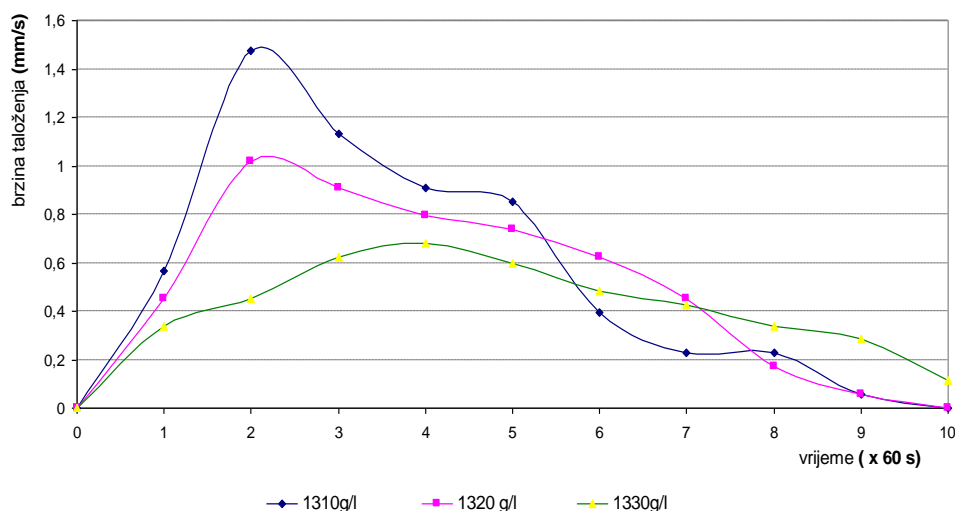


Slika 2. Izmjerene bistroće aluminatnih rastvora za flokulant HX 300 dodavan u količini od 500 g/t c.m. u razblaženu suspenziju različitih temperatura

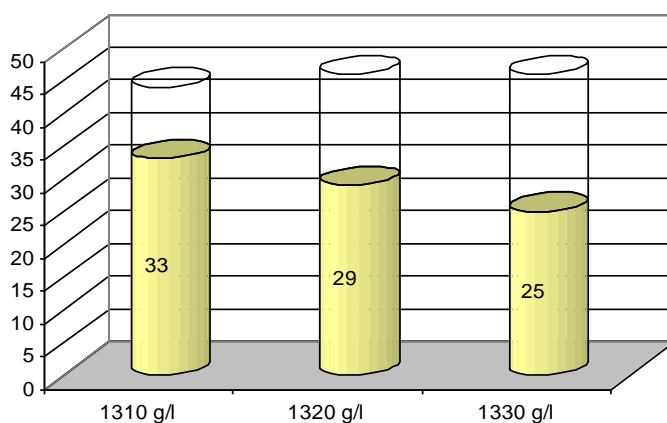
Na slici 3. prikazani su rezultati brzine taloženja crvenog mulja sa dodatkom rastvora flokulanta HX 300 ($c = 0,25 \%$) u količini od 500 g/t.c.m. u razblaženu supenziju različite gustine: $\rho = 1310$ g/l, 1320 g/l i 1330 g/l na $t = 100^\circ\text{C}$. Flokulant je pripreman u alkalnom rastvoru : ($c_{\text{NaOH}} = 0,065 \%$ i $t = 50^\circ\text{C}$).

Pri gustini razblažene supenzije od 1310 g/l maksimalna brzina taloženja crvenog mulja iznosi 1,43 mm/s, a sa povećanjem gustine na 1320 g/l maksimalna brzina taloženja opada na 1,05 mm/s, a za gustinu od 1330 g/l maksimalna brzina taloženja iznosi 0,64 mm/s.

Izmjerene bistroće aluminatnih rastvora dobijene nakon završenog taloženja crvenog mulja sa flokulantom HX 300 dodatog u količini od 500 g/t c.m. u razblaženu supenziju za različite gustine prikazane su na slici 4.



Slika 3. Promjena brzine taloženja crvenog mulja u zavisnosti od vremena sa dodatkom flokulanta HX 300 u količini od 500 g/t.c.m. u razblaženu supenziju za različite gustine

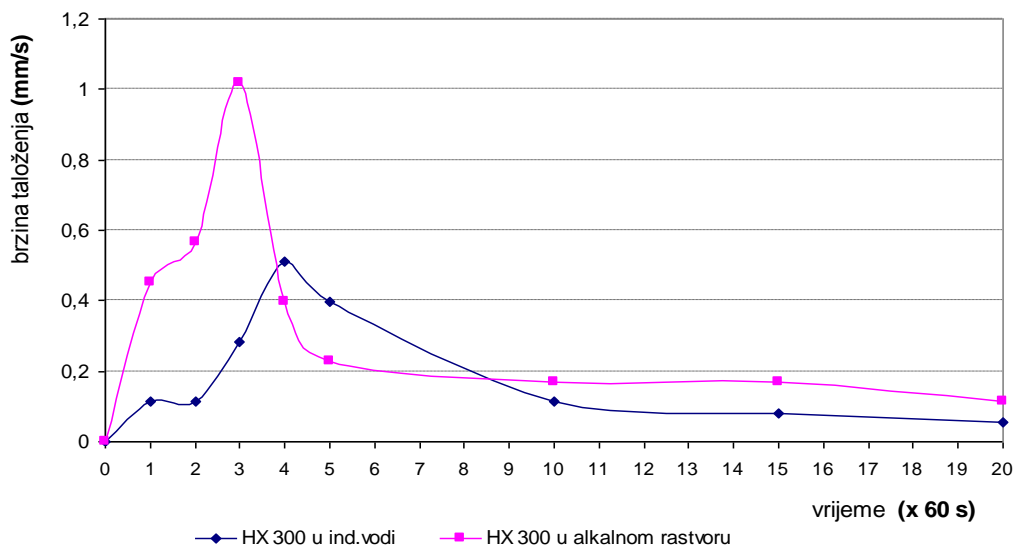


Slika 4. Izmjerene bistroće aluminatnih rastvora za flokulant HX 300 dodatog u količini od 500 g/t c.m. u razblaženu supenziju za različite gustine

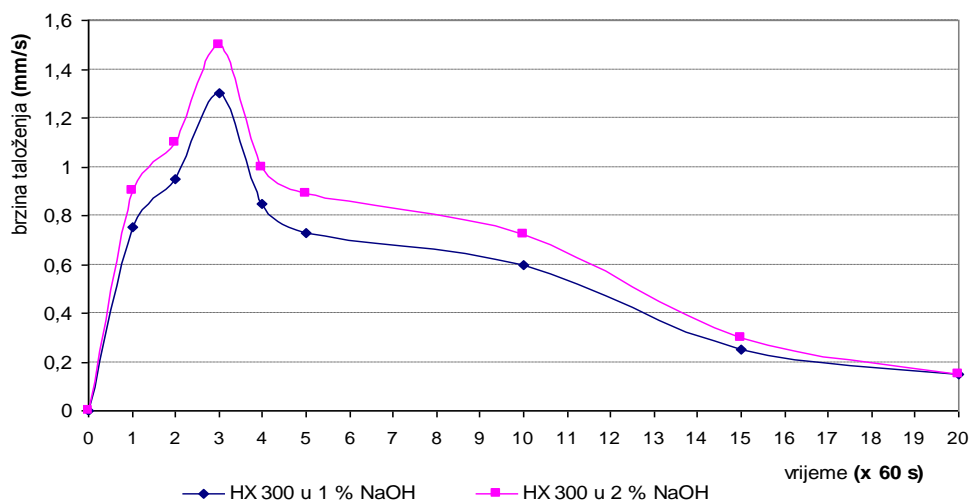
Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4. može se zaključiti da se sa povećanjem gustine razblažene supenzije: od 1310 g/l do 1330 g/l u kojoj se dodaje emulzioni flokulant HX 300 (500g/t.c.m.), pogoršava bistroća dobijenog aluminatnog rastvora sa 33 na 25, odnosno da optimalna gustina razblažene supenzije pri kojoj se dobija velika brzina taloženja crvenog mulja i dobra bistroća odnosno kvalitet aluminatnog rastvora iznosi 1310 g/l.

Eksperimenatlno određene brzine taloženja crvenog mulja, u zavisnosti od alkalnosti rastvora u

kojima je pripreman flokulant HX 300, a koji je dodavan u količini od 450 g/t c.m. u razblaženu suspenziju ($\rho = 1310 \text{ g/l}$ i $t = 100^\circ\text{C}$), prikazane su na slikama 5. i 6.



Slika 5. Promjena brzine taloženja crvenog mulja u zavisnosti od vremena za flokulant HX 300 dodatog u količini od 450 g/t c.m. koji je spreman u ind.vodi i alkalnom rastvoru (0,065% NaOH).

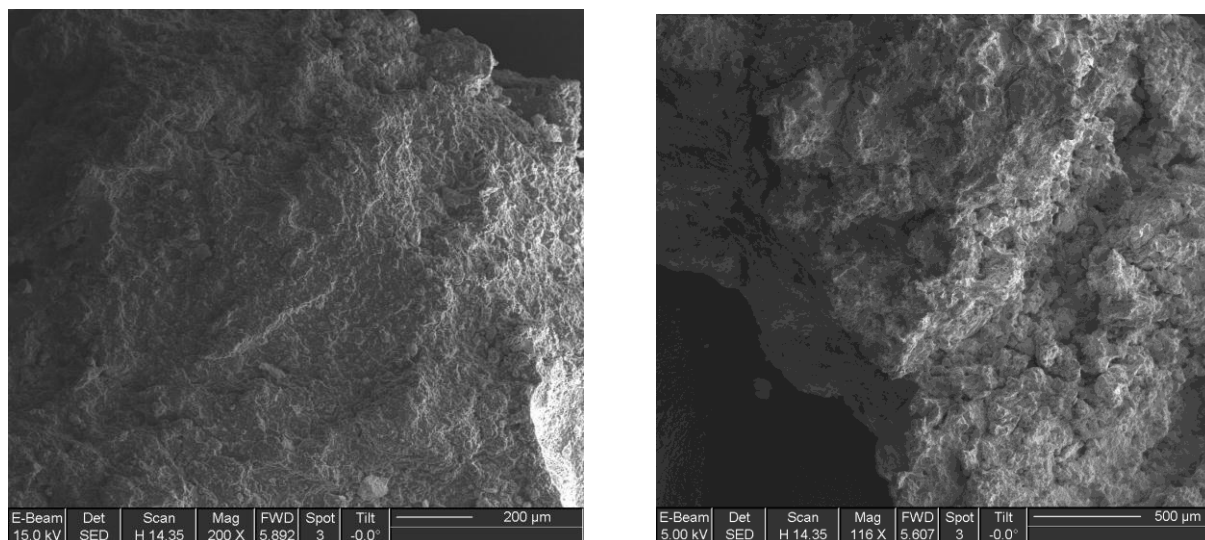


Slika 6. Promjena brzine taloženja crvenog mulja u zavisnosti od vremena za flokulant HX 300 dodatog u količini od 450 g/t c.m. koji je spreman u 1 % rastvoru NaOH i u 2% rastvoru NaOH

Sa slike 6. vidi se da je brzina taloženja crvenog mulja za količinu dodatog flokulanta u razrijeđenu suspenziju od 450 g/tc.m. znatno manja, ukoliko je flokulant pripreman u industrijskoj vodi u odnosu na pripremu istog flokulanta u alkalnom rastvoru (0,065% NaOH). Dobijena bistroća aluminatnog rastvora je mnogo bolja ako se flokulant priprema u alkalnom rastvoru nego u industrijskoj vodi. Ovo se objašnjava velikom tvrdoćom industrijske vode, tako da se flokulant veže sa rastvorenim elementima (Ca, Mg ...) u vodi, čime se smanjuje njegova efikasnost.

Na osnovu dobijenih rezultata takođe se može zaključiti da se sa povećanjem alkalnosti rastvora u kome se priprema flokulant (1 % i 2 % NaOH), dolazi do povećanja brzine taloženja mulja.

Na slici 7. su prikazani SEM snimci uzoraka crvenog mulja istaloženog sa emulzionim flokulantom HX 300.



Slika 7. SEM snimci uzoraka crevnog mulja istaloženog sa emulzionim flokulantom HX 300

Zaključci

- Optimalni rezultati primjene emulzionog flokulanta HX 300 koji se odnose na brzinu taloženja crvenog mulja i kvalitet izdvojenog aluminatnog rastvora, postižu se pri dodavanju ovog flokulanta u razblaženu suspenziju čija temperatura iznosi 100°C , a gustina 1310 g/l.
- Priprema emulzionog flokulanta HX 300 u alkalnim rastvorima daje znatno bolje rezultate u pogledu brzine taloženja crvenog mulja i bistroće preliva (rastvora aluminata) u dekanteru u odnosu na pripremu istog flokulanta u industrijskoj vodi. Najbolji rezultati se postižu pripremom emulzionog flokulanta HX 300 u alkalnom rastvoru koncentracije 1 i 2 % NaOH
- Na osnovu SEM snimaka čestica crvenog mulja, primjećuje se da su agregati čestica crvenog mulja dobijenih taloženjem čestica neizluženog boksita sa emulzionim flokulantom HX 300 kompaktni, gusti i sferoidnog oblika, a najvažniji uzrok tome, pored hidrodinamičkih osobina rastvora u kojem se odvija taloženje čestica crvenog mulja je hemijski sastav flokulanta koji se primjenjuje.

Literatura

1. Richardson, J.F. and Zaki, W.N.: „*Sedimentation and fluidisation*“ Part I, Trans. Instn. Chem. Engrs., 32, (1954), pp. 35-52
2. Franca Jones.: „*The Mechanism of Bayer Residue Flocculation*“, Curtin University of Technology School of Applied Chemistry., May 1998
3. Settling characteristics of QAL Red mud., E1445 Thesis, Department of Chemical Engineering by Toby Marsh, Supervisor: dr Tony Howes., Submitted, October, 1998.
4. E.C. Phillips and K.L. Obrien, „*Development of New Polyacrylate Flocculants for Red Mud Clarification*“, Light metals, Volume 1 (2006), pp 5-11
5. Blečić, D. and Adžić, M. (1990); Analysis of the results obtained by experimental investigation of aluminate solution from red mud, 6th *Yugoslav International Symposium on Aluminium. I. Bauxites and Extractive Metallurgy, Yugoslavia, 1990*, p.113-123.
6. D. Spitzer and Q. Dai : „*Effect of Flocculant Molecular Weight on Rheology*“, Light Metals Volume 1, 2006, pp 11 -15



EFFECT OF EXTRUDED CORN INTO THE BROILER FEED ON THE PRODUCTION RESULTS AND MEAT QUALITY

UTICAJ UPOTREBE EKSTRUDIRANOG KUKURUZA U HRANI ZA BROJLERE NA PROIZVODNE REZULTATE I KVALITET MESA

Okanović Dj.¹, Filipović S.¹, Džinić N.², Tomović V.², Jokać M.², Ikonić P.¹, Tasić T.¹

¹*Institute for Food Technology University of Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1,
21000 Novi Sad, Serbia*

²*Faculty of Technology University of Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia*

¹*Institut za prehrambene tehnologije Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000
Novi Sad, Serbia*

²*Tehnološki fakultet Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia*
djordje.okanovic@fins.uns.ac.rs

Abstract

The aim of this research was to point at the efficiency of feed meal extrusion in fattening chicken diet. Significant physico-chemical changes occur in corn grain structure, due to extrusion, thus positively contributing to its nutritive value, i.e. nutritive components became easily digested by enzymes. Also, corn extrusion is beneficial concerning hygiene and sensor characteristics (sweet taste is becoming more apparent).

Experiment was carried out on 3000 chickens, hybrid ROSS. Chickens were divided in two groups, experimental and control. Growing period was 49 days. The diet was the same for both groups of chickens, except in the experimental group corn was replaced with extruded corn.

In growing period up to 42 days, chickens fed with diet containing extruded corn grew more rapidly, had higher weight gain (1985 g), with less consumed feed (2644 g) in comparison to control group (1940 g; 2685g), and also had lower mortality (20:96).

The diet with extruded corn resulted in increased protein and reduced free fat content in chicken breast meat, comparing to control group

Key words: chicken growing, extrusion, meat quality

Izvod

Cilj ovih istraživanja je bio da se ukaže na efikasnost upotrebe ekstrudiranih hraniva u ishrani tovni pilića. Postupak ekstrudiranja kukuruza prouzrokuje značajne fizičko-hemijske promene u strukturi zrna, čime se povećava hranljiva vrednost jer hranljive materije zrna postaju pristupačnije enzimima digestivnog trakta. Ovim postupkom povećava se i higijenska ispravnost i senzorna svojstva (povećava se „slast“) hraniva.

Istraživanje je sprovedeno na 3000 pilića hibrida Ross, podeljenih u oglednu i kontrolnu grupu. Tov je trajao 49 dana. Sastav smeše za tov pilića je bio isti kod obe grupe, s tim što je u smešu kod ogledne grupe upotrebljen ekstrudirani kukuruz.

Pilići u tovu do 42. dana, hranjeni smešom sa ekstrudiranim kukuruzom rasli su brže, postigli su veću telesnu masu (1985 g) i potrošili manje hrane (2644 g) u odnosu na kontrolnu grupu (1940 g; 2685 g) i imali manji mortalitet (20:96).

Ključne reči: tov pilića, ekstrudiranje, kukuruz

Introduction

Animal husbandry presents the most intensive branch of agriculture and has multiple significances, for both producers and consumers. The increase in the production of the meat, milk, eggs, among others is the foundation for the improvement of the nutrition structure of the population with highly valuable animal proteins.

Production of the fatty poultry presents a form of agricultural production, which is, by its nature, closest to the industrial production. Accordingly, great work productivity and control of production processes is achieved. The solution of increased food production for people and animals is appliance and usage of new technologies in biotechnology, e.g. bio industry [1].

The main orientation is presented by new technological processes which aim at the increase of nutritive value of the food for people and animals. Nowadays, many ways of thermal processing of oilseeds and cereals are used in the world: toasting, hydrothermal refinement, micronisation, microwave treatment, bioelectrical heat treating [2, 3], but in Serbia the most often used are the process of extrusion and hydrothermal process [4, 5].

In the domestic production of forage mixtures, the corn has the leading position compared to other cereals, because of high energy contents (16.2 MJ/kg), starch, comparably big contents of oil and low level of cellulose. Corn, apart from the best digestibility, also has the best taste compared to other grains [6].

Proper conduction of the thermal process provides the reduction of thermo labile antinutrients to an acceptable level, increase of digestibility of some nutrients (proteins, oil, carbohydrates), as well as the improvement of sensory features and the microbiological picture of the final product [7, 8]. Parallel with the reduction of the contents of the antinutrients it is necessary to preserve nutritionally valuable thermo labile components, so the process requires finding a compromise between the two efforts [9, 10, 11].

The aim of this research is to determine the efficiency of corn extrusion in growing chicken diet.

Material and methods

The experiment was carried on 3000 chickens, hybrid ROSS. Chickens were divided in two groups, (Experiment O) and control group (Control K) and fed under the same conditions in the period of 49 days. The diet was the same for both groups of chickens, except in the experimental group corn was replaced with extruded corn. During whole chicken growing period water and feed were fed *ad libitum*. Every 7 days body weight was tested. After growing broilers were fasted for 12 hours, slaughtered and processed by bloodletting, scalding, plucking and evisceration and chilled. Cutting and deboning of breast was applied in order to determine the breast meat nutritive quality of meat. Basic chemical composition of meat was estimated by determination of water content [12], protein [13], free fat [14] and total ash [15] content.

Results and discussion

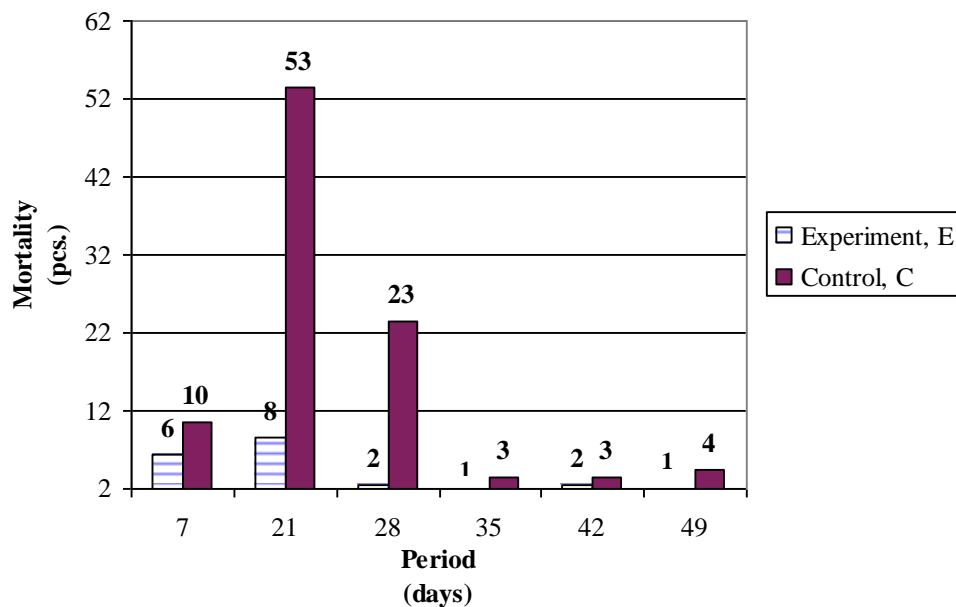
During the analysis of the observed production, production results for both groups have been followed closely. The follow up was conducted on a weekly level. It is extended fattening in duration of seven weeks. Since the feeding regime has different effects depending on the age of the poultry, better insight into the overall effects of the food with extruded corn was enabled. The main production indicators are given in the Table 1. Lower mortality rate could be pointed as the most obvious result of the usage of extruded corn in feeding. In case of feeding with forage mixture with addition of non extruded corn, 96 chickens have died in total. If this is compared to the mortality in case of feeding with the mixture with extruded corn (20 chickens),

Table 1 Basic production indicators of poultry fattening

Period (days)	E			C		
	Body weight (gr)	Total food consumption (kg)	Number of the flock in the fattening (pcs)	Body weight (gr)	Total food consumption (kg)	Number of the flock in the fattening (pcs)
0	44,2		1.500	44,2		1.500
0-7	127,5	200	1.494	111,5	215	1.490
0-21	565	1.250	1.486	519	1.265	1.437
0-28	966	2.250	1.484	907	2.255	1.414
0-35	1.490,0	3.650	1.483	1.420,0	3.645	1.411
0-42	1.985,0	5.250	1.481	1.940,0	5.210	1.408
0-49	2.760,0	8.350	1.480	2.780,0	8.330	1.404

E-experimental C-Control

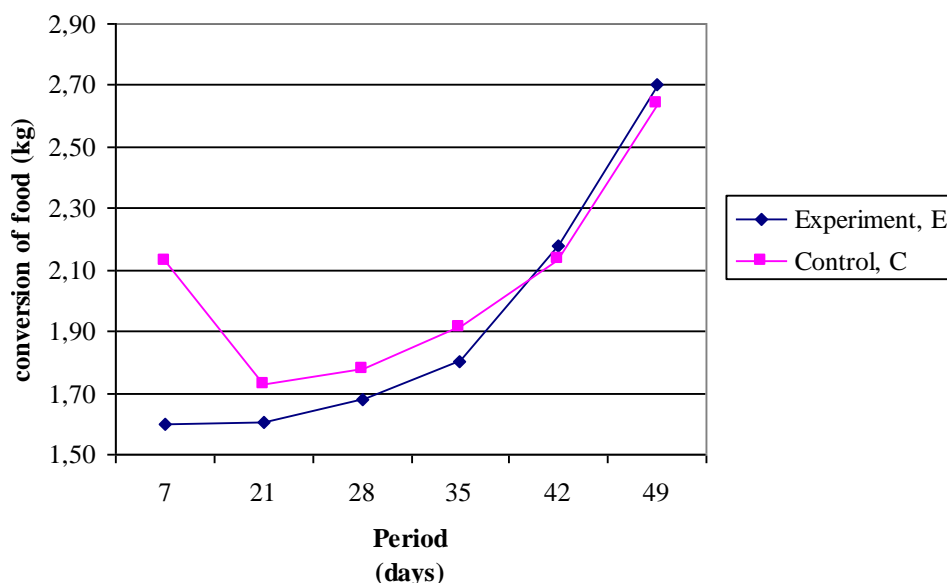
it is possible to draw a conclusion about the great advantages to the usage of extruded corn in food for maintaining health condition of the poultry. Besides, provided results are specially expressed in the first four weeks of the fattening (Graph 1).



Graph 1 Mortality of chicken during the fattening

The second factor of significance for the overall production and the achieved economic result is the conversion of food. The calculation of the achieved conversion shows that the group fed with the extruded corn achieves better conversion whereby, on the level of the overall fattening makes 2,04 gr of forage mixture per kilogram of weight gain. Feeding with the forage mixture, the achieved conversion of the food is 2,13 kg per kilogram of the weight gain. The overview of the conversion change during the fattening gives a better insight into the food conversion. The overview has been made according to the available data and is given on the Graph 2. It is obvious from the Graph 2 that feeding chickens with extruded corn gives better results at the

beginning of the fattening, whereby very beneficial effects on younger categories of poultry are shown once again. If we take a look at the Table 1 in the previous part of the paper, one can draw a conclusion about the almost same expenditure of food in both groups observed. Also, the group fed with food with the addition of extruded corn has bigger number of fattening chickens at the end of the fattening and achieves higher value of the production.



Graph 2 Conversion of food during the fattening of poultry

Basic chemical composition of chicken breast meat of experimental and control group is shown in table 2.

Tabela 2. Basic chemical composition of chicken breast meat, %

Group	Moisture	Protein	Free fat	Total ash
E	74.04 ± 0.30	23.35 ± 0.29	1.40 ± 0.39	1.20 ± 0.04
C	73.66 ± 0.09	22.58 ± 0.31	2.42 ± 0.32	1.24 ± 0.02

E-experimental C-Control

The determination of basic chemical composition of chicken breast meat (Table 2) shown lower water (73.66%) and protein (22.58%) content in breast meat from control group of chickens. Further, it can be seen from the same table that the free fat content (2.42%) was higher in breast meat of the control group comparing to experimental group (1.40%), and that the total ash content was approximately the same in both groups. Usage of extruded corn in the chickens' diet resulted in increased protein content and reduced free fat content in chicken breast meat from experimental group. The results are consistent with those obtained by the authors Pavlovski i Palmin, Perić at al., Džinić et al., [16, 17, 18, 19]., confirming that chicken meat contains more protein (23%) than other types of meat and less fat (1-5%), and that can be considered as dietetic foods.

Conclusion

Based on presented data it can be concluded that, in comparison to chickens in control group, extruded corn in the diet contributed to faster growth, better body weight and feed utilization per kg of body gain and lower mortality.

The diet with extruded corn resulted in increased protein and reduced free fat content in chicken breast meat, comparing to control group.

Acknowledgement

The research has been conducted as a part of a project "The research of modern biotechnological methods in feed production in order to increase competitiveness, food quality and safety" financed by the RS Ministry of Science and Technological Development, No 46012.

References

1. Lazarević R., Mišćević B., Ristić B., Filipović S., Lević J., Sredanović S. (2005): *The present and future of cattle raising and animal feed production*, XI international Symposia of animal feed technology, Proceedings, 12-18, Vrnjačka Banja
2. Jansen H.D. (1991): *Extrusion cooking for mixed feed processing*, Adv. Feed Technol., 5, 58-66.
3. Marsman G.J.P., Gruppen H., Groot J., de Voragen A.G.J (1998): *Effect of toasting and extrusion at different shear levels on soy protein interactions*. J. Agr. Food Chem., 46(7), 2770-2777
4. Sakač M., Filipović S., Ristić M. (2001): *Proizvodnja punomasnog sojinog griza postupkom suve ekstruzije*, PTET, 5, (1-2), 64-68
5. Filipović S., Kormanjoš Š., Sakač M., Živančev D., Filipović J., Kevrešan Ž. (2008): *Tehnološki postupak ekstrudiranja kukuruza*, Savremena poljoprivreda, 57, (3-4), 144-148
6. Bekrić V. (1999): *Industrijska proizvodnja stočne hrane*, Beograd
7. Filipović S., Sakač M., Kormanjoš Š., Okanović Đ., Savković T., Filipović N. (2010): The influence of corn extrusion in chicken diet, *Archiva Zootechnica Magazine*, vol 13, 1, 30-38.
8. Kormanjoš Š., Filipović S., Plavšić D., Filipović J. (2007): *Uticaj ekstrudiranja na higijensku ispravnost hraniva*, Savremena poljoprivreda, 5-6, 143-146.
9. Douglas J.H., Sullivan T.K., Bond P.L., Struwe F. J. (1990): Nutritient composition and metabolizable energy values of selected grain sorghum varieties and yellow corn, *Poultry Sci.*, 69, 1147-1155
10. Venou B., Aleksis M.N., Fountoulaki E., Nengas I., Apostolopoulou M., Castritsi-Cathariou I. (2003): Effect of extrusion of wheat and corn on gilthead sea bream (*Sparus aurata*) growth, nutritient utilization efficiency rates of gastric evacuation and digestive enzyme activities, *Aquaculture*, 225, (1-4), 207-223.
11. Dzinic N., Ljiljana Petrovic, Marija Jokanovic, V. Tomovic and Vidica Stanacev (2009): Effects of dietary garlic powder on growth performances and quality of poultry meat, XIII International Feed Symposium "Feed technology", Novi Sad, Serbia, Proc., 322-326.
12. JUS ISO 1442 1997. Meso i proizvodi od mesa - Određivanje sadržaja vode.
13. JUS ISO 937 1991. Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja azota.
14. JUS ISO 1443 1997. Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja slobodne masti.
15. JUS ISO 936 1998. Meso i proizvodi od mesa – Određivanje ukupnog pepela.
16. Pavlovski V.A., Palmin J.E. (1993): *Biohemija mesa*. Pišćepromizdat, Moskva.
17. Perić, V., Sonja Karan-Đurđić, Dakić, M. (1994): *Hemijski sastav i biološka vrednost belog i crvenog mesa brojlera različitih klasa*. Tehnologija mesa, 7-8, 237-242.
18. Džinić Natalija (1991): *Uticaj sintetskih aminokiselina na prinos i kvalitet pilećeg mesa*. Magistarski rad, Novi Sad.
19. Džinić Natalija, Ljiljana Petrović, V. Tomović, Tatjana Tasić, S. Filipović and Vidica Stanačev (2007): *Quality of chicken *M. pectoralis* fed with different quantities of extruded crushed rape*, Proc. I International congress: Food technology, quality and safety – XI Symposium NODA 2007 "Technology, quality and safety in pork production and meat processing", 13-15. November, Novi Sad, Serbia, 217-223.



PEROXIDE TREATMENT IN EFFLORESCENCE PREVENTING

Jozefita Marku¹, Kozeta Vaso²

¹ Department of Industrial Chemistry, University of Tirana, Albania

² Department of Chemistry, University of Tirana, Albania

markujoz@yahoo.com; kozeta_v@yahoo.it;

Abstract

Efflorescence is a crystalline deposit of water soluble salts on the surface of ceramic masonry. In most cases, efflorescence can be removed by various cleaning methods depending on the chemistry of the crystalline deposit. But this, sometimes, may even worsen the problem.

Therefore, it would be most desirable to minimize or to prevent the efflorescence through the proper selection of raw materials and by addition of appropriate admixtures and supplementary materials.

Using clay with a high content of soluble salts, the aim of this experimental work was to evaluate the effect of H₂O₂ addition in efflorescence minimization. Some experiments are done using various concentrations of aqueous solutions of hydrogen peroxide. The oxidizing solutions are added to clay during various mixing times, prior to the forming stage.

The content of the soluble salts in the fired clay specimens is evaluated qualitatively and quantitatively.

Key words: peroxide, efflorescence, crystalline deposit, forming stage

Introduction

Efflorescence is an aesthetic nuisance in the masonry industry that comes in many forms and is due to numerous causes.

Three conditions must exist before efflorescence occurs. Firstly, there must be water soluble salts present somewhere in the wall. Secondly, there must be sufficient moisture in the masonry to render the salts into a soluble solution. Thirdly, there must be a path for the soluble salts to migrate through the surface where the moisture can evaporate, deposit the salts and then crystallize. If any of these conditions is not present, efflorescence can not occur.

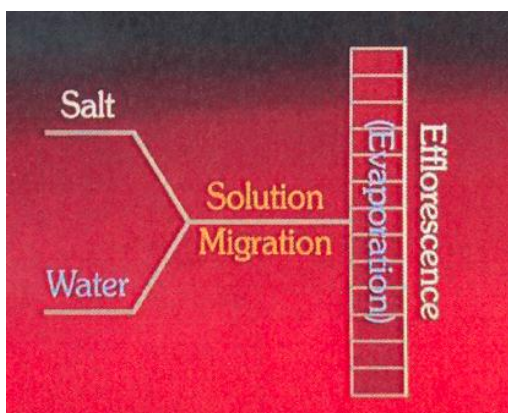


Figure 1: Three conditions of efflorescence occurrence



Figure 2: Typical white efflorescent salts on masonry

Therefore, to prevent efflorescence, the goal is the minimization of one or more of the conditions.

Water-soluble salts present in only a few tenth of one percent are sufficient to cause efflorescence on a masonry surface. The amount of salts and character of the deposits can vary widely, according to the nature of the soluble materials and atmospheric conditions.

Efflorescence producing salts are usually sulphates of sodium, of potassium, of magnesium, of calcium, and occasionally of iron and/or carbonates of sodium, of potassium, and of calcium. There are a number of potential sources of soluble salts that could contribute to appearance of efflorescence on ceramic products during service even though the product itself is free of the soluble salts. Such sources may be: raw materials, de-icing materials, bedding materials, sand and cement in mortar, fertilizers, ground water, cleaners, etc.

The diagram shown below provides a good summary of the chemical contributors to the efflorescence.

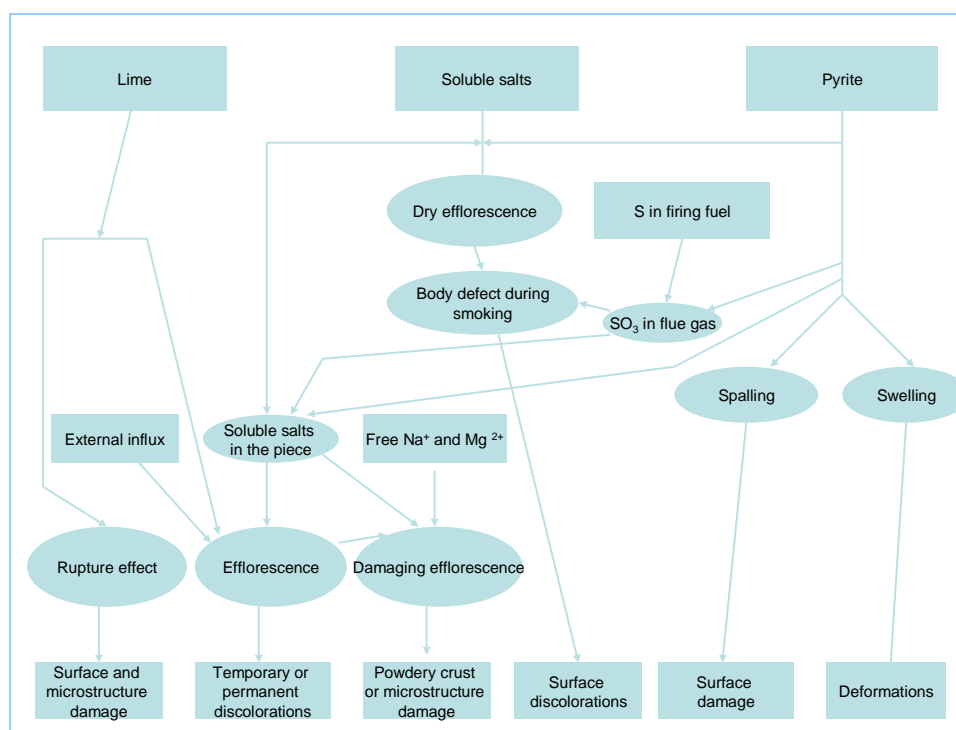


Figure 3: *Material contributors to Efflorescence*

It is very difficult to totally control any one of three conditions of efflorescence occurring, but it is relatively simple to reduce the effect each one has towards efflorescence.

Despite all efforts, efflorescence may occur many times. Cleaning efflorescence from masonry walls does not cure the problem, it only removes the symptoms. After cleaning, the efflorescence will reappear unless the natural efflorescence chain has broken.

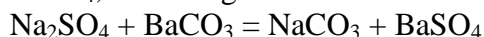
The best way of efflorescence minimization is the proper selection of clay raw materials and the addition of appropriate admixtures and supplementary materials.

Experimental part

This study is focused on the occurrence of the negative phenomenon of efflorescence in ceramic bricks produced in the Ceramic Brick Factory in Lushnja, Albania.

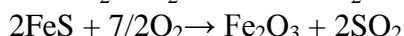
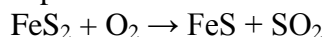
The clay used has a high content of soluble salts, so the efflorescence deposits are common on the fired bricks produced in this factory. To evaluate the efflorescence minimization, supplementary materials such as BaCO₃, and H₂O₂ solutions are added to the clay raw material.

The addition of BaCO₃ in the clay during the grinding step, converts the soluble sulphates present in the clay, into insoluble form of BaSO₄, according to the reaction:



After grinding, the clay raw materials containing pyrite may be mixed with an oxidizer such as H₂O₂ in a pre-oxidation step in order to disperse the oxidizer within the clay and to expose the maximum amount of surface of clay grains to the oxidizer. So, the prior removal of SO₂ and the subsequent one during firing at elevated temperatures may assist in preventing efflorescence caused by sulphur-containing compounds during firing of the products.

The oxidation of pyrite occurs in two steps:



Other oxidizing agents that may be employed to oxidize pyrite include: barium nitrate, potassium nitrate, sodium nitrate, potassium chlorate, ammonium perchlorate, magnesium perchlorate, calcium hypochlorite, sodium chlorite, barium peroxide, sodium peroxide, sodium percarbonate, lithium aluminium hydride, ozone, etc

In the first part of our study is evaluated the efflorescence deposit occurrence in fired ceramic products, produced with clay without any additive.

The chemical composition of studied clay and the chemical content of its aqueous extract are shown in the Table below:

Table 1: *The chemical composition of Lushnja clay and its aqueous extract*

Oxides (in %)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	H/K	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Dry residue in 180°C
Clay of Lushnja	45.84	11.13	7.05	9.73	5.91	14.56	1.03	-	-
Aqueous extract of clay	-	-	-	-	-	-	0.112	0.11	0.324

The plasticity of clay was 11 Atteberg. According to appropriate standards, the plasticity of clays used in traditional ceramic production, varies within the interval of 10-20 Atteberg. So, in our experiments, no supplementary material is used as additive to enhance or to reduce the clay plasticity.

The normal water content to form normal ceramic paste was 29%.

Some small bricks are formed in moulds (4x4x16 cm) with clay without any additive. The green bricks are dried for 4 hours at 60°C and subsequently are fired for 4 hours in muffle furnace, at 950°C. The total shrinkage after firing was 7.8% (drying shrinkage 6.4% and firing shrinkage 1.4%). The chemical analyses of studied clay showed that the content of sulphate and chloride ions, as well as the total quantity of soluble salts was high. The content of iron was high, too. Water soluble sulphates (especially those with high content of crystalline water), cause the efflorescence of fired products, even when are present at least 0.01% SO₄²⁻ (of dry clay).

Sulphates that are hardly soluble in water cause efflorescence when they are present above 0.05% SO_4^{2-} . Whereas the iron is linked to "sulphur efflorescence" when is present in clay as pyrite or as sulphide.

So, the efflorescence deposit was evident at the fired ceramic bricks produced without any ameliorative additive.



Figure 4: *The efflorescence white deposits occurred on fired prisms made with clay without ameliorative additive*



Figure 5: *The efflorescence white deposits occurred on fired prisms made with clay without ameliorative additive*

In this study is evaluated the efflorescence occurrence caused only from the salts present naturally in clay raw material and not that caused by soluble salts accumulated in products during the drying and firing process. The formed products are dried and fired in laboratory dryer and muffle furnace. But dryers used in traditional ceramic production are typically fed by waste heat drawn from the cooling zone of the kiln. It is clear that, practically, in those conditions the efflorescence occurrence would have been more intensive because of the additional presence of SO_2 of the fume gases.

In the second part of the study is evaluated the influence of supplementary materials in efflorescence deposit occurrence minimisation. As supplementary materials are used BaCO_3 and H_2O_2 solutions 1 and 3%.

BaCO_3 , at different quantities, is mixed with clay which was dried at 105°C and sieved to eliminate grains over 1mm.

H_2O_2 solutions at different concentrations are sprayed into the clay.

The method used consisted of the use of oxidizing solution prior to heating of the clay. It includes the mixing of the clay with the oxidizing solution, dispersing it within the clay, pre-oxidizing the pyrite and then shaping the clay into products and then firing which further oxidizes the pyrite. The mixing time of 1 hour and 2 hours are used.

Thirteen paste mixes are made with incorporation of BaCO_3 and solution of 1 and 3% H_2O_2 .

Table 2: *The ingredients of paste mixes prepared with clay and supplementary additives BaCO₃ and H₂O₂ solutions*

The ingredients of recipes (%)	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈
Clay	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
BaCO ₃	–	0.075	0.112	0.225 (stechiom)	0.45	0.56	–	–	–	–	–	–	–	–
H ₂ O ₂ (solution 1%)	–	–	–	–	–	–	14.5	7.3	–	–	14.5	7.3	–	–
H ₂ O ₂ (solution 3%)	–	–	–	–	–	–	–	–	14.5	7.3	–	–	14.5	7.3
Forming water	29	29	29	29	29	29	14.5	21.7	14.5	21.7	14.5	21.7	14.5	21.7
H ₂ O ₂ solution : forming water ratio	–	–	–	–	–	–	1:1	0.5:1.5	1:1	0.5:1.5	1:1	0.5:1.5	1:1	0.5:1.5
Mixing time (min) before shaping	5	5	5	5	5	5	60	60	60	60	120	120	120	120

With each of paste mixes, three prisms are formed in moulds of 4x4x16 cm. They are dried and fired at the same conditions as the prisms formed with clay without additive.

To identify the presence of efflorescence deposits three methods are used.

Aqueous extract of green pastes (Qualitative test I): A quantity of 50 g of green paste from each recipe is mixed with 500 ml distilled water. After 24 hours the suspension is filtered. The filtrates are examined for the presence of barium sulphate by adding of barium chloride.

Identifying the efflorescence deposit (Qualitative test II): The fired prisms are dipped in distilled water in 1/3 of their height for 48 hours and then are examined visually for efflorescence deposit.

Aqueous extract of fired pastes (Quantitative test): These analyses are done according to the European Standard EN 771- 1. A quantity of 250 g from each fired prism is ground and sieved. 20 g powder (passing 150 µm sieve) is mixed with 700 ml distilled water for 1 hour. The extracts are analyzed for the quantity of chloride, sulphate, sodium, potassium ions, and dry residue in 180°C.

Results

The results of efflorescence identification tests are shown in the Figures below:

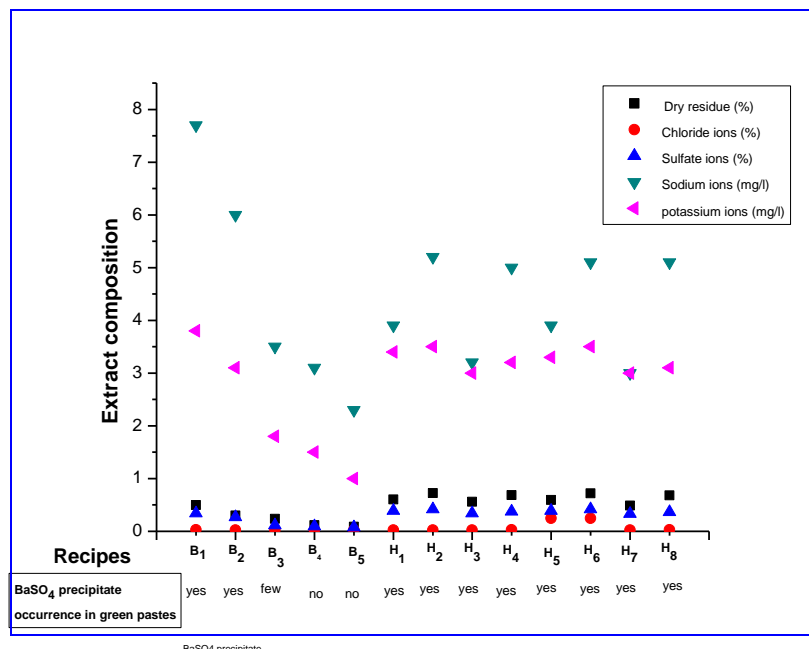


Figure 6: The results of visual examination of aqueous extracts of green paste mixes (Efflorescence Qualitative test I, below) and the results of analyses of aqueous extracts of fired ceramics (Efflorescence Quantitative test, above)

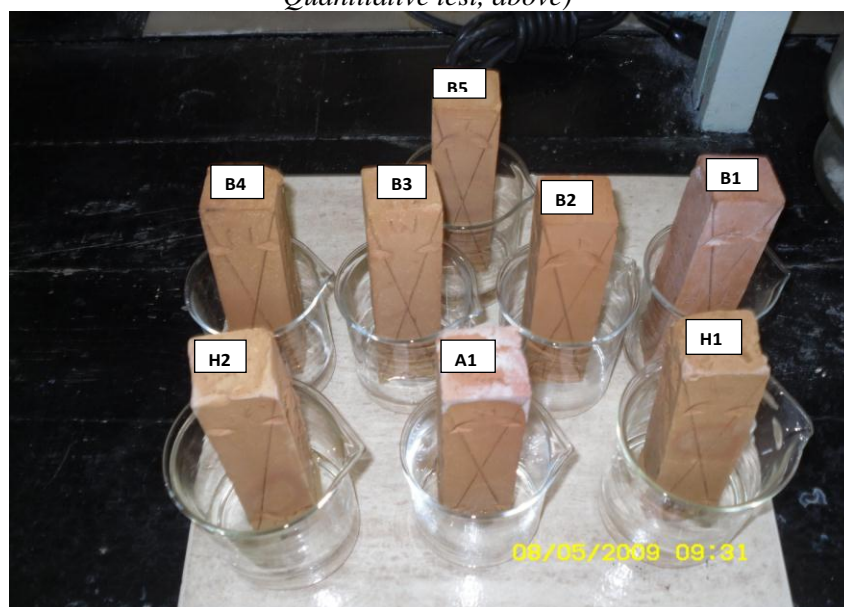


Figure 7: View of some of the prisms after the Efflorescence Qualitative test II

Discussion and conclusions

The experimental results of three identification efflorescence tests are almost the same.

The presence of barium sulphate precipitate in the aqueous extract of green pastes (Qualitative test I) shows that, the quantity of supplementary materials added (BaCO_3 or H_2O_2) is not sufficient to eliminate the efflorescence deposit, because in green pastes are yet sulphate ions.

The visually identification of efflorescence white powder in the fired prisms dipped in distilled water in 1/3 of their height for 48 hours (Qualitative test II), shows that there is the possibility of efflorescence occurrence in the ceramic products produced with the respective paste mix.

The high content of sulphate, sodium and potassium ions, as well as of the dry residue (which are accountable for efflorescence salts) in aqueous extract of fired pastes, shows that the quantity of supplementary materials added (BaCO_3 or H_2O_2) is not sufficient to eliminate all efflorescence deposit.

The results of the tests showed that, the addition of BaCO_3 above the stoichiometric quantity minimizes the efflorescence deposit occurrence (Paste mixes B₄ and B₅).

The addition of H_2O_2 solutions in concentrations of 1 and 3 % and in ratios H_2O_2 solution/forming water of 1:1 and 0.5:1.5, used in the study were not sufficient to achieve good results in efflorescence minimizing. For all paste mixes H, where H_2O_2 solutions are used as supplementary material, the presence of barium sulphate and the efflorescence deposit occurrence were visually identified at the quality tests. The content of soluble salts in aqueous extract of fired pastes was high, too.

From the experimental results, it seems that the mixing time of the peroxyde solutions with the clay prior the shaping of products, has not any notable influence in the content of water soluble salts of fired products.

Quality chemical analyses of efflorescence white powder show that it contains especially sodium and potassium ions and only traces of barium ions. This means that the efflorescence deposits in the ceramic products produced with the clay used in this study are caused by the water alkaline sulphates.

References

1. Miler F. M, Melander J. M *Efflorescence – A synopsis of the literature*, Portland Cement Association, USA, 2003, 1-24
2. Newman H. B *The efflorescence report*, TechBullet 15, USA, 2009, 1-4
3. US Patent 6548438 *Method for processing ceramic materials*, 2003, 1-15
4. R. L. Kozikowski, Taylor P. F, Miller G. F *Development of accelerated tests method for measuring and minimizing efflorescence potential*, Portland Cement Association, USA, 2007, 1-54
5. Merrigan M *Efflorescence: Cause and control*, The Masonry Society Journal, USA, January-June, 1986, 1-4



IONIC EXCHANGE OF ZEOLITE TYPE 4A WITH WATER SOLUTIONS OF HEAVY METALS

BLAGICA CEKOVA,

School of Chemistry and Tecnology „Maria Curie-Skolodovska,,III Makedonska Brigada,

1000Skopje, Macedonia, e-mail:cekovab@yahoo.com

Abstract

Zeolite type 4A is in the group of zeolites with connected polyhedrons that are based on the building materials. The zeolites can be defined as aluminosilicates with spatial structure with empty spaces that are filled with ions and water molecules. The ions and water molecules are mobile and this leads to exchange of the ions and reverse dehydration. Nowadays of zeolites in the chemical industry is in rise. The waste waters are, more and more, polluted with heavy metals. For obtaining ultra clean water, the separation characteristics of the zeolites and their behavior as membranes could be used. For this purpose, we concluded ionic exchange of zeolite type 4A with water solutions of heavy metals (Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cr^{3+}). We measured the time of ionic exchange, the temperature and the concentration of the water solutions with heavy metals. The calculated ionic capacities (mg NiO, Cr_2O_3 , CoO / 1g zeolite) are in the range of 20-90 mg/1g zeolite. We present graphically the dependencies of the ionic capacity from the time and the concentration.

Key words: zeolites, ionic exchange, heavy metals, ionic capacity, waste waters.

Introduction

All zeolites are aluminosilicates, and their structure is three dimensional. In the zeolite structure, Aluminium (Al) and Silicon (Si) are in tetrahedron coordination with respect to O_2 . Aluminium is exchanged iso-structurally with Silicon in the general Si-Al skeleton. For compensation of negative charge of the aluminosilicate tetrahedrons, the metal ions can be used as cations. [1, 2]

The zeolites, because of their structure, are used for adsorption, catalysis, separation processes, ionic exchange etc. The stability of the zeolites is regulated with coordination of the function of the pores (hydrophilicity, hydrophobia, hydrophobicity). Having this in mind, we used zeolite 4A for ionic exchange with water solutions from heavy metals (NiSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) [3, 4].

This research is aimed towards definition of the working parameters of the ionic exchange (time, temperature and concentration), and determination of the chemical composition of the obtained zeolites. The results for the calculated ionic capacities are shown graphically.

Experimental

For this research we used zeolite type 4A obtained from water glass, NaOH, water and NaAlO₂. The calculated material balance is for zeolite type 4A with adequate mol ratios of the oxides [4].

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5-2 \quad \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,8 - 1 \quad \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$$

We used gravimetric and volumetric methods to determine the chemical compositions of the obtained products.

The apparatus used for ionic exchanged consists of reactor with cooler, mixer from glass and thermometer. Working parameters of the exchange of the zeolite type 4A are:

- Time of exchange (10, 20, 30 and 40 min);
- Temperature (293 and 333 K);
- Concentration of the water solutions (0.01, 0.03 and 0.05 mol/dm³)

Results and discussion

The calculated ionic capacities of the products (NiNaA, CoNaA, CrNaA) are given on the Figures 1,2 and 3.

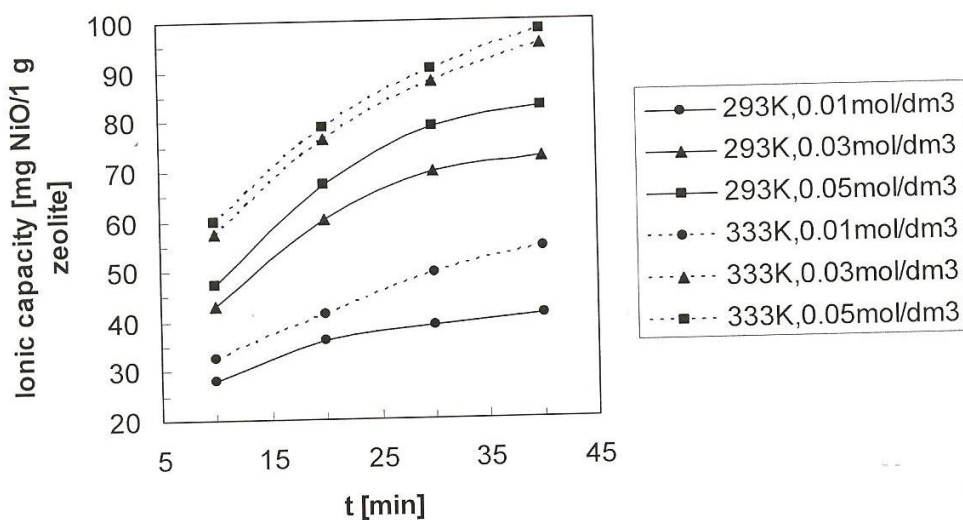


Figure 1. Dependence between the ionic capacity of the Ni²⁺ ions and time of exchange and concentration of the solution

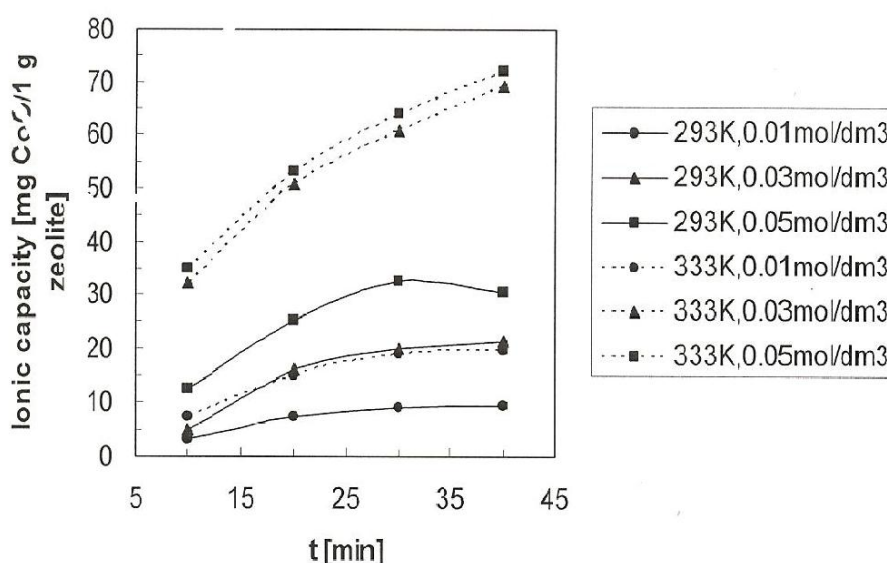


Figure 2. Dependence between the ionic capacity of the Co^{2+} ions and time of exchange and concentration of the solution

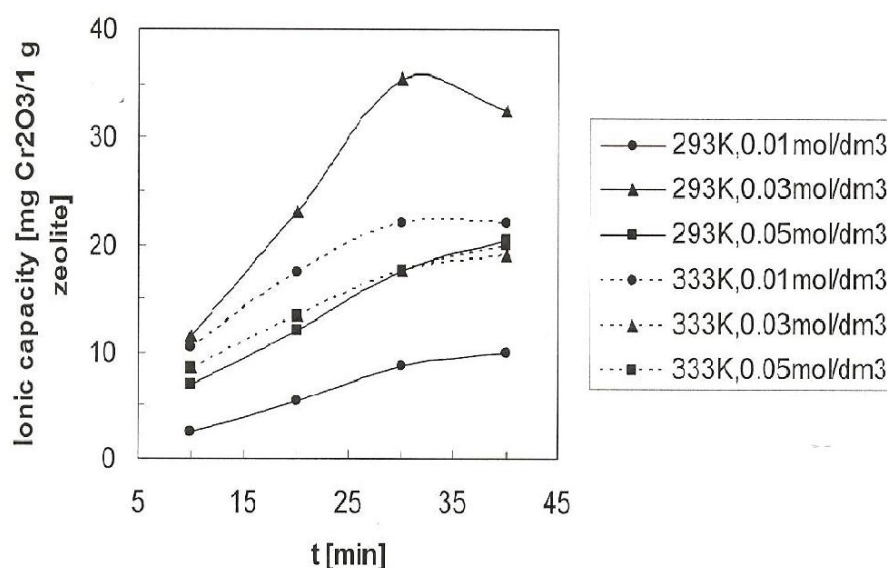


Figure 3. Dependence between the ionic capacity of the Cr^{3+} ions and time of exchange and concentration of the solution

From the obtained results we can conclude that the system {zeolite 4A - $[\text{Ni}^{2+}(\text{SiO}_4) + \text{H}_2\text{O}]$ } has biggest ionic capacity – 97,8 mg NiO/1g zeolite. This ionic capacity is bigger than the ionic capacities obtained with the ionic exchange in the systems {zeolite 4A - $[\text{Co}^{2+}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}]$ } and {zeolite 4A - $[\text{Cr}^{3+}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}]$ }. The biggest ionic capacity, 97,8 mg NiO/1g zeolite, is obtained under the following working parameters: $T = 333 \text{ K}$, $C = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ and $t = 40 \text{ min}$. The results show that the separation of Ni^{2+} ions is most efficient, with respect to the observed separation of Co^{2+} and Cr^{3+} ions.

Conclusion

The results from our experiments show that the zeolites can be used for ionic exchange of heavy metals. The determination of Chrome (Cr) is a small problem, but in future we plan to use other techniques with higher precision.

Highest ionic capacity was obtained for Nickel (Ni) ions. Additionally, we can order the separation of the observed ions (Ni^{2+} , Co^{2+} and Cr^{3+}) from the water solutions. The ordering is as follows:

$$\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$$

The process of ionic exchange, with the given parameters, can be represented with a mathematical model.

References:

1. V. Pancev, "Nauka i iskustvo", Sofija, 1973
2. B. Cekova, Masters Thesis, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, 1984
3. D.U. Berck, Zeolite Molecular Sieves Eileg, New York, 1974
4. B. Cekova, V. Zlatanovic, Oktobarsko savetovanje, Bor, 1993



CATHODIC PROTECTION OF PIPELINES IN THE ZONE OF ACTION OF STRAY CURRENTS

KATODNA ZAŠTITA CEVOVODA U ZONI DEJSTVA LUTAJUĆIH STRUJA

Božo Ilić¹, Branko Savić²

¹ Tehnički školski centar Zvornik, Republika Srpska

² Visoka tehnička škola strukovnih studija u Novom Sadu, Školska 1, Novi Sad, Srbija,
bozoilic66@gmail.com ; brsavic@yahoo.com

Abstract

Cathodic protection is the most successful methods for the protection of underground metal pipelines of all types of corrosion, but its effectiveness depends largely on how it performed and protection of pipelines from the power impact of the environment. Often the requirements set for the successful operation of cathodic protection contrary to the demands that are placed to protect the pipeline from the negative impacts from the environment. The aim of this paper is to propose solutions to coordinate and complement each other cathodic protection of pipelines and protection pipeline from electric power influences environmental, such as among others the effects of stray currents of different origin.

Keywords: cathodic protection, pipeline, corrosion, stray currents, power influences.

Izvod

Katodna zaštita je najuspešnija metoda zaštite podzemnih metalnih cevovoda od svih vrsta korozije, ali njena efikasnost u velikoj meri zavisi na koji način je izvedena i zaštita cevovoda od elektroenergetski uticaja iz okruženja. Često su zahtevi koji se postavljaju za uspešno funkcionisanje katodne zaštite suprotni od zahteva koji se postavljaju za zaštitu cevovoda od negativnih uticaja iz okoline. Cilj ovog rada jeste da predloži rešenja kojima se međusobno usklađuju i nadopunjuju katodna zaštita cevovoda i zaštita cevovoda od elektroenergetskih uticaja iz okruženja, kao što su između ostalih i uticaji lutajućih struja različitog porekla.

Ključne reči: katodna zaštita, cevovod, korozija, lutajuće struje, elektroenergetski uticaji.

1. UVOD

Katodna zaštita je najefikasnija metoda zaštite podzemnih metalnih cevovoda od svih vrsta korozije, ali njena uspešnost u velikoj meri zavisi od kvaliteta izvedbenog projekta koji u sebi sadrži mere zaštite od svih štetnih uticaja iz okoline. Zato kompletan sistem katodne zaštite cevovoda treba da sadrži i zaštitu cevovoda od negativnih efekata elektroenergetskih uticaja iz okruženja. Zaštita cevovoda od negativnih efekata elektroenergetskih uticaja iz okruženja ima značajnu ulogu u projektovanju kompletnog sistema katodne zaštite, jer se za nju često koristi i preko 90% ukupnih energetske kapaciteta kompletnog sistema katodne zaštite [1]. Cilj ovog rada jeste da predloži rešenja kojima se međusobno usklađuju i funkcionalno nadopunjuju katodna zaštita cevovoda i zaštita cevovoda od elektroenergetskih uticaja iz okruženja, kao što su između ostalih i uticaji lutajućih struja različitog porekla.

2. ELEKTROENERGETSKI UTICAJI NA CEVOVODE

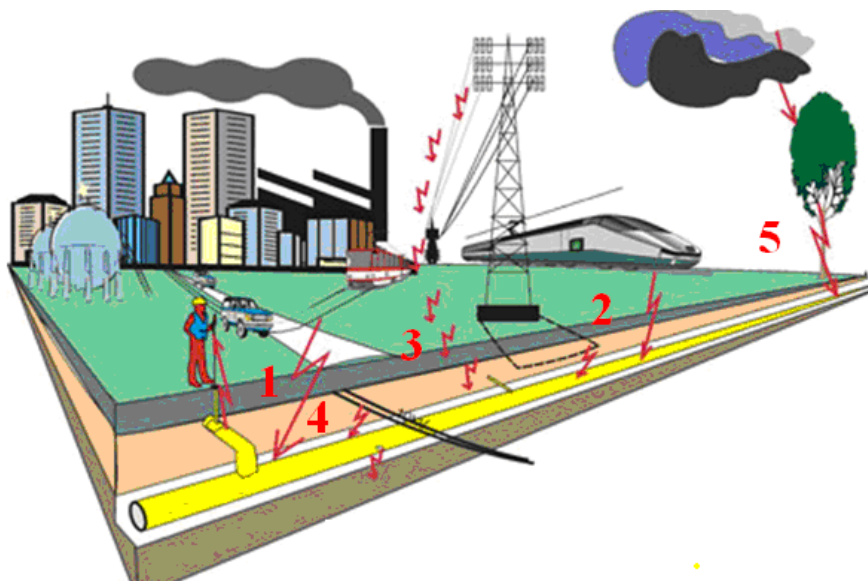
Metalni cevovodi uopšte imaju osobine električnih provodnika što znači da mogu da provode električnu struju, ali i da se u njima može indukovati napon. Zato od projektovanja preko izgradnje do održavanja njih treba posmatrati i kao elektroenergetske objekte. Cevovodi svojim dimenzijama i osobinama utiču na promene u prostoru u kojem se nalaze, ali i ostali objekti iz okruženja utiču na njih [1]. Elektroenergetski objekti iz okruženja koji mogu uticati na cevovod su:

- jednosmerna električna vuča koja kao povratni vod koristi šine po kojima se kreće elektrovočno vozilo, kao što su: tramvaji, metroi, elektrifikovna železnica, razna elektrovočna vozila u industriji koja se kreću po šinama;
- katodna zaštita drugih cevovoda;
- strani cevovodi sa i bez katodne zaštite;
- visokonaponski vazdušni vodovi (dalekovodi, kontakti vodovi elektrifikovane železnice);
- podzemni kablovi;
- trafostanice;
- razni uzemljivači;
- elektroenergetska postrojenja u okruženju;
- elektroenergetska postrojenja koja služe za pogon posmatrnog cevovoda itd.

U okviru elektroenergetskih uticaja na cevovod treba posmatrati i pražnjenje atmosferskog elektriciteta, koje može biti direktno u cevovod ili u njegovoj blizini.

Elektroenergetski uticaji iz okruženja na katodno štićeni cevovod mogu biti dugotrajni i kratkotrajni (akcidentni), a s obzirom na mehanizam delovanja mogu biti: galvanski (npr. lutajuće struje različitog porekla) i elektromagnetni (npr. indukovane struje u cevovodu usled elektromagnetnog uticaja dalekovoda) [1].

Na slici 1. je prikazana ilustracija različitih elektroenergetskih uticaja iz okruženja na jedan cevovod, kao što su: lutajuće struje tramvaja, lutajuće struje elektrifikovane železnice, indukovane struje u cevovodu usled elektromagnetnog uticaja dalekovoda, lutajuće struje uzrokovane oštećenjem izolacije metalnih omotača podzemnih kablova, 5- pražnjenje atmosferskog elektriciteta [2].



Slika 1. Ilustracija elektroenergetskih uticaja iz okruženja na cevovod: 1-lutajuće struje tramvaja, 2-lutajuće struje elektrifikovane železnice, 3- indukovane struje u cevovodu usled elektromagnetnog uticaja dalekovoda, 4- lutajuće struje uzrokovane oštećenjem izolacije metalnih omotača podzemnih kablova, 5- pražnjenje atmosferskog elektriciteta

Lutajuće struje različitog porekla, indukovane struje i pražnjenja atmosferskog elektriciteta mogu dovesti do različitih negativnih efekata na cevovodu [2], kao što su:

- previsoki napon dodira na nadzemnim delovima cevovoda i opreme, zbog čega postoji opasnost od strujnog udara po radno osoblje i korisnike;
- električno varničenje između nadzemnih delova cevovoda međusobno i prema drugim metalnim konstrukcijama, usled čega postoji opasnost od požara ili eksplozija posebno u prostorima sa eksplozivnim i lako zapaljivim materijama;
- ubrzana korozija podzemnih delova cevovoda;
- električno varničenje podzemnih delova cevovoda prema oklonom zemljištu;
- oštećenje izolacije cevovoda itd.

Na slici 2. su prikazani primeri korozije cevovoda uzrokovane lutajućim strujama [3].



Slika 2. Primeri korozije cevovoda uzrokovane lutajućim strujama

Pored elektroenergetskih postoje i drugi faktori koji utiču na katodno šticevi cevovod, kao što su: meteorološke prilike (padavine, suša, pražnjenje atmosferskog elektriciteta i sl.), godišnje doba, konfiguracija terena, vrsta zemljišta, razgranatost cevovodne mreže, dogradnja novih delova u cevovodnoj mreži, građevinske promene na starim cevovodima u okruženju, izgradnja novih cevovoda u okruženju, vrsta medija koja se prenosi cevovodom, prostori sa eksplozivnom atmosferom i slično [4].

3. OPŠTE MERE ZAŠTITE CEVOVODA OD ELEKTROENERGETSKIH UTICAJA IZ OKRUŽENJA

Opšte mere zaštite cevovoda od negativnih efekata elektroenergetskih uticaja iz okruženja su:

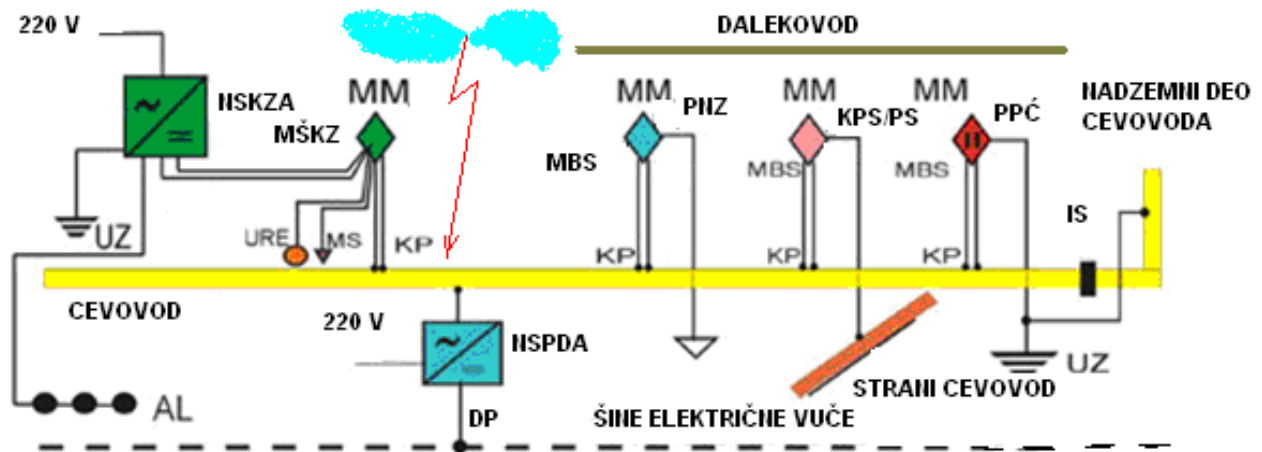
- razmak između trase cevovoda i elektroenergetskih objekata iz okruženja treba da bude što veći,
- dužina paralelnog vođenja trase cevovoda i trase vazdušnog voda treba da bude što manja,
- ugao ukrštanja između trase cevovoda i trase vazdušnog voda treba da bude što bliži 90°, jer u tom slučaju je međusobna induktivnost između cevovoda i vodova jednaka nuli, a time i induktivni uticaj vazdušnih vodova na cevovod najmanji,
- trasu cevovoda treba pažljivo odrediti i po potrebi je korigovati itd.

U okviru opštih mera zaštite cevovoda od negativnih efekata elektroenergetskih uticaja iz okruženja treba voditi računa i o eventualnim putevima pražnjenja atmosferskog elektriciteta koji mogu ići preko visokog drveća, tako da može doći do preskoka atmosferskog elektriciteta sa žila drveća na cevovod. Zato trasu cevovoda treba odabrati tako da se ona ne prostire previše blizu usamljenog visokog drveća [5].

4. MODEL SISTEMA KATODNE ZAŠTITE CEVOVODA U ZONI DEJSTVA LUTAJUĆIH STRUJA I DRUGIH ELEKTROENERGETSKIH UTICAJA

Standardne šeme za projektovanje sistema katodne zaštite važe isključivo u idealnim uslovima. Međutim u praksi se sprovodi kombinacija teoretskih i praktičnih rešenja prilagođenih svakom konkretnom cevovodu, jer svaki cevovod ima svoje osobenosti i specifična okruženja koja su najčešće neponovljiva na drugim cevovodima. Zato za svaki konkretan cevovod treba prikupiti podatke o svim elementima koji utiču na cevovod u smislu povećane opasnosti od korozije, ali i u smislu povećane opasnosti od napona dodira i električnog varničenja, te predvideti adekvatne mere zaštite. Proračuni za zaštitu metalnih cevovoda od negativnih elektroenergetskih uticaja iz okruženja se zasnivaju na utvrđivanju deonica cevovoda na kojima se zbog specifičnih odnosa sa elektroenergetskim objektima iz okruženja na njima mogu pojaviti lutajuće i indukovane struje. Ove struje na nadzemnim delovima cevovoda mogu dovesti do pojave previsokog napona dodira i električnog varničenja, a na podzemnim delovima mogu dovesti do pojačane korozije, oštećenje izolacije i varničenja prema okolnom zemljištu [1].

Na osnovu istraživanja razmatrane problematike predložen je model kompletnog sistema katodne zaštite cevovoda, koji je izložen uticaju različitih elektroenergetskih objekata, kao što su: šine jednosmerne električne vuče, dalekovodi, strani cevovodi, pražnjenje atmosferskog elektriciteta itd., kao što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Model kompletnog sistema katodne zaštite cevovoda

Pored zaštite cevovoda od elektrohemijske korozije zemljišta kompletan sistem katodne zaštite cevovoda treba da sadrži u sebi još integrisane i zaštite od negativnih efekata elektroenergetskih uticaja iz okruženja, kao što su:

- zaštita od korozije usled dejstva lutajućih i indukovanih struja različitog porekla,
- zaštita od previsokog napona dodira i pojave električne varnice na nadzemnim delovima cevovoda,
- zaštita od oštećenja izolacije i električnog varničenja podzemnog cevovoda prema okolnom zemljištu itd.

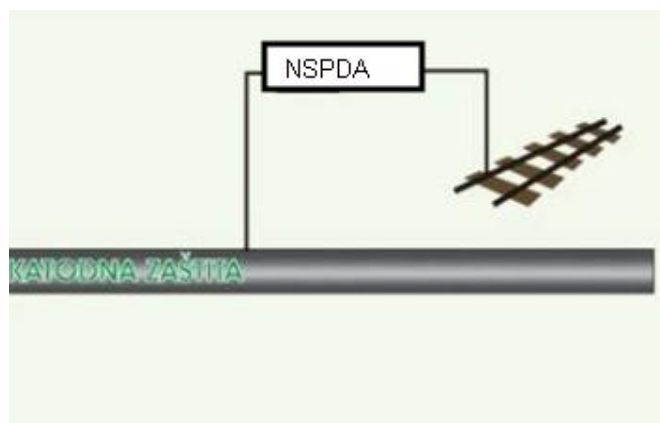
Navedene zaštite se ostvaruju korišćenjem različitih uređaja i opreme, koji su navedeni u nastavku rada [5].

Napojne stanice katodne zaštite sa automatskom regulacijom parametara (NSKZA) se koriste za zaštitu cevovoda od korozije ako se on nalazi u zoni dejstva lutajućih ili drugih elektroenergetskih uticaja iz okruženja, pa zbog promene intenziteta lutajućih struja ili promene drugih elektroenergetskih uticaja (npr. intenziteta indukovanih struja) dolazi do promene potencijala na cevovodu. U tom slučaju se obično najniža vrednost negativnog potencijala na koju treba dovesti celu površinu čeličnog cevovoda podiže sa -0,85 [V] na -0,95 [V]. Takođe ove stanice se koriste u područjima u kojima se menja vlažnost zemljišta, a time i njegova električna

otpornost. Kod ovih napojnih stanica postoji mogućnost daljinskog upravljanja i nadzora (merenja i praćenja parametara) [6].

Napojne stanice katodne zaštite sa ručnom regulacijom parametara (NSKZR) služe za zaštitu cevovoda od elektrohemijske korozije zemljišta. Koriste se u zonama u kojima se vlažnost zemljišta veoma malo menja, a time i otpornost zemljišta, kao i u područjima gde ne postoji mogućnost pojave lutajućih i indukovanih struja u cevovodu.

Napojne stanice prisilne drenaže sa automatskom regulacijom parametara (NSPDA) se koriste u zonama u kojima postoje lutajuće struje električne vuče. One na kontrolisan način odvođe lutajuće struje sa cevovoda na šine pri čemu uvažavaju kriterijume katodne zaštite, slika 4. Stanje izolacije cevovoda uslovljava broj stanica prisilne drenaže za jedan cevovod, što je izolacija cevovoda bolja to jedna stanica prisilne drenaže može da zaštititi dužu deonicu. U slučaju kada je korozija posledica više faktora, između ostalog prisustva lutajućih i indukovanih struja neophodno je usaglasiti katodnu zaštitu sa prisilnom drenažom kako bi korozija bila zaustavljena [7].



Slika 4. Odvođenje lutajućih struja sa cevovoda na šine električne vuče korišćenjem napojnih stanica prisilne drenaže

Anodna ležišta (AL) se najčešće izrađuje od ferosilicijumskih (FeSi) anoda, koje se postavljaju u ispunu od koksnog granulata. Veličina i broj anoda zavise od potrebne zaštitne struje i konfiguracije terena. Anode se izrađuju s različitim dužinama i presecima priključnih kablova, zavisno od mesta njihove ugradnje [8].

Merna mesta katodne zaštite (MM) su zasebne instalacije u sistemu katodne zaštite raspoređena duž trase cevovoda koje u toku eksploatacije cevovoda služe za merenje zaštitnog potencijala štice cevovoda, ali isto tako mnoga merna mesta svojim instalacijama i pomoćnim sklopovima dopunjuju katodnu zaštitu u kompletan sistem katodne zaštite, koji pored zaštite cevovoda od elektrohemijske korozije zemljišta obezbeđuje i zaštitu cevovoda od elektroenergetskih uticaja iz okruženja. Osnovni delovi mernih mesta su: kablovski priključci na cevovod, merne kutije, pomoćni sklopovi i pomoćna merna oprema [5].

Kablovski priključci na cevovod (KP) su kablovi tipa PP00, čiji je jedan kraj termitskim postupkom zavaren na površinu cevovoda, dok im je drugi kraj spojen u mernoj kutiji [5].

Merne kutije (MK) su zatvorena kućišta različitih dimenzija izrađena najčešće od elektroizolacionog materijala, a ako su od metala onda treba da budu uzemljena. Merne kutije služe za spajanje na sbirnice kablova čiji je jedan kraj povezan sa cevovodom, kao i za ugradnju pomoćnih sklopova, čiji se parametri mogu podešavati u zavisnosti od njihovih vrednosti dobijenih tokom merenja, kao što su: kompenzaciono-prilagodni sklopovi, prilagodni sklopovi, prenaponsko zaštitni sklopovi, poluprovodničke polarizacione ćelije itd. Pored toga na mernim mestima za kontrolu potencijala cevovoda uz štice cevovod treba ugraditi pomoćnu mernu opremu, kao što su referentne elektrode i merne sonde. One zavisno od izabrane merne metode i raspoloživih instrumenta služe za više vrsta merenja pomoću kojih se može utvrditi vrednost

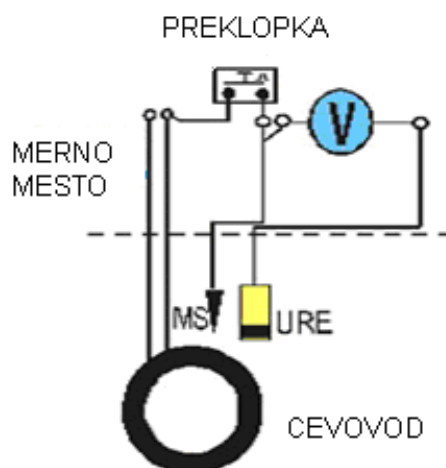
zaštitnog potencijala, nivo uticaja lutajućih struja, pravci prostiranja lutajućih struja, gustina zaštitne struje itd. Kao merne kutije koriste se: merne šahte katodne zaštite (MŠKZ), merni betonski stubići (MBS), merni plastični stubići (MPS) itd [5].

Prenosna referentna elektroda bakar/bakarsulfat (Cu/CuSO_4) (PRE) se koristi kao referentna tačka u odnosu na koju se vrši merenje potencijala katodno šticećenih ukopanih ili uronjenih metalnih konstrukcija na mernim mestima gde nisu ugrađene ugradbene referentne elektrode. Pored toga služi za proveru rada ukopanih referentnih elektroda, te u korozionoj dijagnostici za merenje korozionog i potencijala lutajućih struja [7].

Međunarodno utvrđen elektrohemijski potencijal od nula volti ima vodonikova elektroda. Međutim, zbog složenosti konstrukcije, održavanja i korištenja izvan laboratorijskih uslova retko se koristi u praksi. Zato se najčešće merenje potencijala katodno šticećenih podzemnih cevovoda vrši u odnosu na referentnu elektrodu bakar/bakarsulfat (Cu/CuSO_4), koja ima elektrohemijski potencijal od + 0,318 V u odnosu na vodonikovu elektrodu [5].

Ugradbena referentna elektroda bakar/bakarsulfat (Cu/CuSO_4) (URE) se koristi kao referentna tačka u odnosu na koju se vrši merenje potencijala katodno šticećenih ukopanih ili uronjenih metalnih konstrukcija. Namenjena je za trajnu ugradnju u zemlju u neposrednoj blizini šticećenog cevovoda [5].

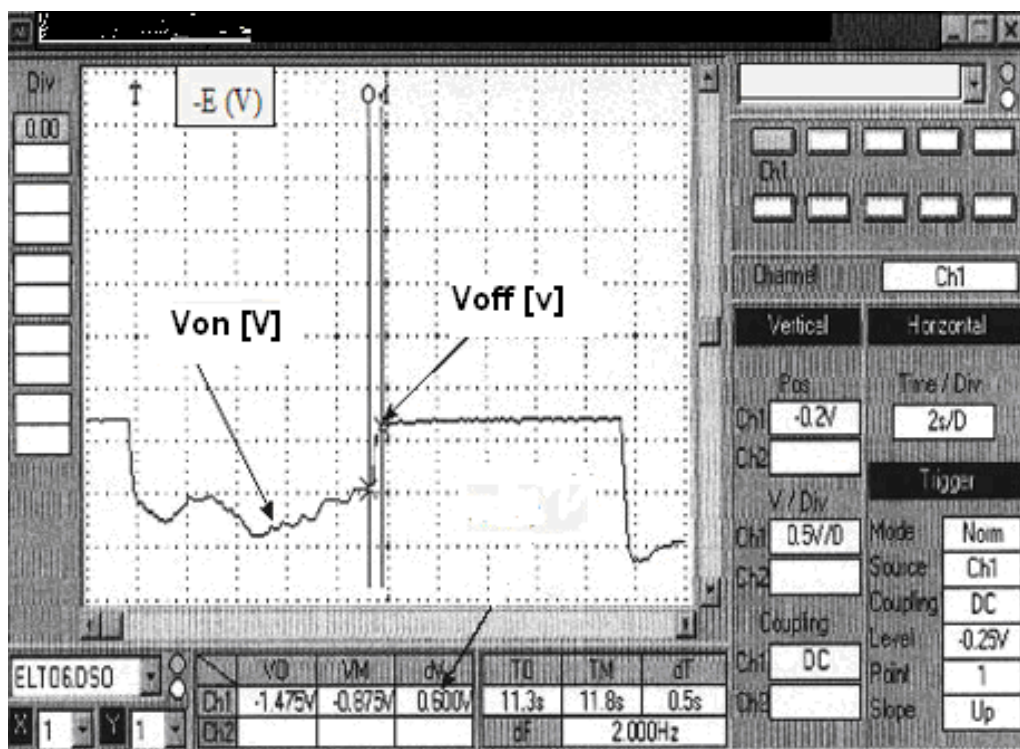
Merna sonda (MS) služi za merenje isključnih potencijala (V_{off}) na katodno šticećenom cevovodu. U praksi je najčešće problem utvrditi stvarni potencijal cevovoda zbog različitih elektroenergetskih uticaja na njega. Da bi se izbegle greške pri merenju zbog ovih uticaja potrebno je izvršiti kratki prekid dotoka struje i izmeriti potencijal na cevovodu koji u tom trenutku čine zatečeni joni. Tako izmereni potencijal najčešće se naziva isključni potencijal (V_{off}) i on treba da bude negativniji za 0,1 V u odnosu na prirodni potencijal neizolovanog čeličnog cevovoda, odnosno treba da ima vrednost negativniju od -0,85 V za izolovane čelične cevovode [5]. Međutim isključni potencijal na cevovodu je teško izmeriti, posebno u zonama dejstva lutajućih struja ili kada je gotovo nemoguće istovremeno isključenje svih napojnih stanica. Ove teškoće se izbegavaju upotrebom merne sonde, koja se u praksi pokazala kao vrlo dobra. Merna sonda (MS) se izrađuje od iste vrste čelika od koga je izrađen i cevovod, sa tačno određenom neizolovanom površinom koja dolazi u neposredni kontakt sa zemljištem u koje se ukopava. Kao takva merna sonda može predstavljati neizolovanu čeličnu površinu cevovoda na mestu oštećenja izolacije, a ne predstavlja dovoljno veliku površinu na koju bi imale uticaj lutajuće struje. Ugrađuje se u zemlju u neposrednoj blizini šticećenog cevovoda, najčešće u paru sa ugradbenom referentnom elektrodom (URE). Način merenje isključnih potencijala (V_{off}) na cevovodu pomoću ukopane merne sonde (MS) u neposrednoj blizini cevovoda i ugradbene referentne elektrode (URE), prikazan je na slici 5 [5].



Slika 5. Merenje isključnih potencijala (V_{off}) na cevovodu pomoću ukopane merne sonde (MS) u neposrednoj blizini cevovoda i ugradbene referentne elektrode (URE)

Preklopka u pravilnim vremenskim razmacima uspostavlja (on) i prekida (off) električnu vezu između cevovoda i merne sonde (MS). U područjima sa izrazito jakim delovanjem lutajućih struja i u blizini elektroenergetskih postrojenja ugrađuje se i dodatna merna sonda, koja se ne uključuje u sistem katodne zaštite cevovoda, već se postavlja u zemljište da bi bila prepuštena elektrohemijском koroziоnom delovanju zemljišta, kako bi se mogli uporediti potencijali katodno zaštićenog i nezaštićenog cevovoda [5].

Merni instrumenti i oprema služe za merenje različitih parametara. Merenje potencijala najčešće se vrši voltmetrom čija je rezolucija merenja manja od 1 [mV], a ulazni otpor veći od 1 [MΩ]. Međutim mnogo preciznija merenja i obrada rezultata se postiže kada se snimanje potencijala vrši pomoću osciloskopa. Na slici 6. je prikazan grafik promene uključnih i isključnih potencijala (V_{on}/V_{off}) na cevovodu u odnosu na referentnu elektrodu bakar/bakarsulfat (Cu/CuSO_4) snimljen pomoću osciloskopa [1].

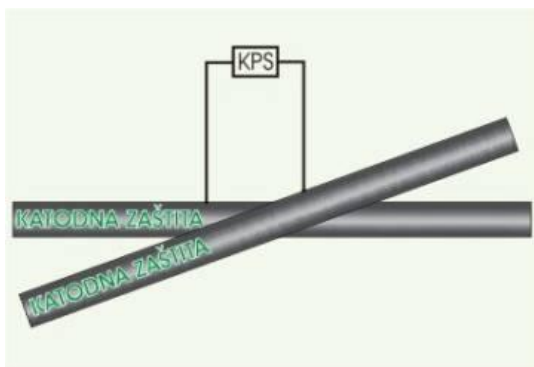


Slika 6. Grafik promene uključnih i isključnih potencijala (V_{on}/V_{off}) na cevovodu u odnosu na referentnu elektrodu bakar/bakarsulfat (Cu/CuSO_4) snimljen pomoću osciloskopa

Kod svake merne metode treba obratiti pažnju na položaj referentne elektrode i njen dobar kontakt sa zemljištem, kao i na kvalitet mernog instrumenta.

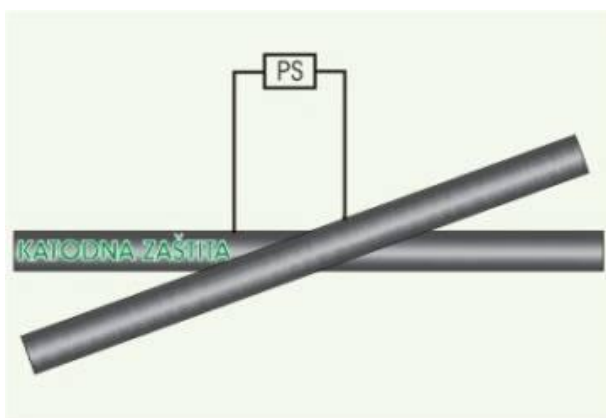
Osim neprekidnog rada katodne zaštite veoma je važno praćenje vrednosti katodnih potencijala pri čemu merne metode i postupci treba da obezbede što manje greške merenja. Upotrebom ugradbenih referentnih elektroda, mernih sonda i preciznih instrumenata veličina greške merenja se može svesti na minimum, odnosno može se postići kvalitetno održavanje katodne zaštite [5].

Kompenzaciono-prilagodni sklop (KPS) služi za usklađivanje rada katodnih zaštita dva cevovoda koji se mimoilaze, slika 7. Podešava se samo promenom otpornosti radnog otpornika, namenjen je za jednokratnu upotrebu [5].



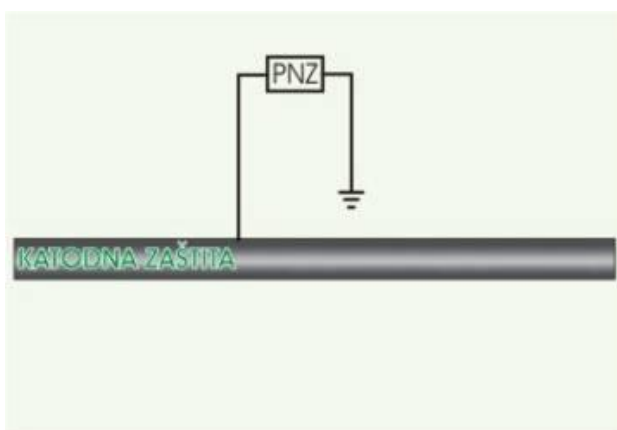
Slika 7. Usklađivanje rada katodnih zaštita dva cevovoda koji se mimoilaze pomoću kompenzaciono-prilagodnog sklopa

Prilagodni sklop (PS) se koristi za otklanjanje uticaja katodno šticećenog cevovoda na katodno nezaštićeni cevovod, slika 8 [5].



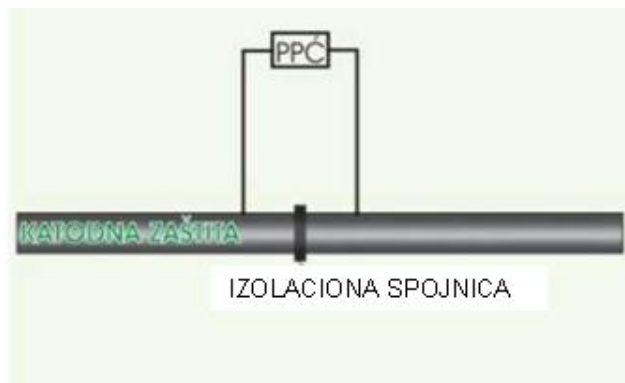
Slika 8. Otklanjanje uticaja katodno šticećenog cevovoda na katodno nezaštićeni cevovod pomoću prilagodnog sklopa

Prenaponsko-zaštitni sklop (PNZ) služi za odvođenje prenapona sa cevovoda na uzemljenje, slika 9. Ovi prenaponi mogu nastati kao posledica indukovanja napona u cevovodu usled elektroenergetskih uticaja iz okruženja ili pražnjenja atmosferskog elektriciteta. Ne može se podešavati, namenjen je za jednokratnu upotrebu [5].



Slika 9. Odvođenje prenapona sa cevovoda na uzemljenje pomoću prenaponsko-zaštitnog sklopa

Poluprovodnička polarizaciona ćelija (PPĆ) se koristi za odvođenje prenapona i kratkotrajnih strujnih udara sa cevovoda na uzemljenje, kao i za usklađivanje rada katodne zaštite sa zahtevima uzemljenja, izjednačenja potencijala i gromobranske zaštite, slika 10. Ne može se podešavati, namenjena je za jednokratnu upotrebu [5].



Slika 10. Usklađivanja rada katodne zaštite cevovoda sa zahtevima uzemljenja, izjednačenja potencijala i gromobranske zaštite pomoću poluprovodničke polarizacione ćelije

Kompletan sistem katodne zaštite treba da i na nadzemnim delovima cevovoda i opreme ima zaštitu od negativnih efekata elektroenergetskih uticaja iz okruženja, kao što je zaštita od previsokog napona dodira, električnog varničenja i atmosferskih pražnjenja. Ove zaštite se ostvaruje izvođenjem uzemljenja, izjednačenja potencijala i gromobranske zaštite, one se izvode čak i ako na nadzemnim delovima cevovoda ne postoji nikakva električna instalacija i oprema.

5. ZAKLJUČAK

Katodnu zaštitu ne treba sagledavati samo kroz aspekt zaštite cevovoda od elektrohemijske korozije zemljišta, već istovremeno i kroz aspekt zaštite cevovoda od negativnih efekata elektroenergetskih uticaja iz okruženja pri čemu se u obzir uzima i pražnjenje atmosferskog elektriciteta. Na samom cevovodu katodnu zaštitu i zaštitu od negativnih efekata elektroenergetskih uticaja na cevovod treba izvoditi na osnovama međusobne usklađenosti i maksimalne sigurnosti rada. Primena katodne zaštite je potpuno opravdana kako na novim tako i na starim cevovodima, jer se njom potpuno zaustavlja korozija, produžava period eksploatacije i smanjuju troškovi održavanja cevovoda. Pored obezbeđenja dugog radnog veka cevovoda, kompletan sistem katodne zaštite obezbeđuje i veliku sigurnost pogonskog osoblja i korisnika.

LITERATURA

- [1] B. Ilić, *Uticaj lutajućih struja na metalne elemente tehničko-tehnološkog sistema*, Magistarski rad, Tehnološki fakultet Zvornik, 2004, pp. 11-36.
- [2] B. Ilić, M. Tomić, A. Došić, *Korozija gasovoda izazvana lutajućim strujama*, Zbornik radova, I Međunarodni kongres „Inženjerstvo, materijali i menadžment u procesnoj industriji“, Jahorina, 14-16.10. 2009, pp. 419-423.
- [3] B. Savić, B. Ilić, *Opasnosti od požara usled dejstva lutajućih struja*, Zbornik radova, II Međunarodna naučna konferencija „Bezbednosni inženjering“, Novi Sad, 21-22.10. 2010, pp.155-162.
- [4] Z. Karastojković, Z. Janjušević, Z. Kovačević, V. Sarić, S. Čubrilović., *Korozija toplovoda*, časopis „Integritet i vek konstrukcija“, Beograd, 2007, vol. 7, br. 2, pp. 129-132,
- [5] S. Pavliša: *Katodna zaštita*, Zagreb, 2008, pp. 8-24, www.pa-el.hr
- [6] D. Pažameta, S. Pavliša, *Daljinski nadzor i upravljanje sustavom katodne zaštite preko VPN/GPRS mreže i optičkog komunikacijskog sustava*, Zagreb, 2010 pp. 23-29.
- [7] Z. Radaković, *Specijalne električne instalacije*, Akademska misao, 2008, pp.268-277.
- [8] S. Martinez, *Tehnike zaštite od korozije*, 2005, pp. 24-28.



ADJUSTMENT WORKING OF CATHODIC PROTECTION OF PIPELINES IN THE ZONE OF ACTION OF STRAY CURRENTS WORKING ELECTRICAL INSTALLATION

USKLAĐIVANJE RADA KATODNE ZAŠTITE CEVOVODA U ZONI DEJSTVA LUTAJUĆIH STRUJA SA RADOM ELEKTRIČNE INSTALACIJE

Božo Ilić¹, Branko Savić²

¹ Tehnički školski centar Zvornik, Republika Srpska

² Visoka tehnička škola strukovnih studija u Novom Sadu, Školska 1, Novi Sad, Srbija
bozoilic66@gmail.com ; brsavic@yahoo.com

Abstract

Often the requirements set for the successful operation of cathodic protection different from the requirements posed for lightning protection, earthing and bonding the electrical installation of the facility. Therefore the need for additional equipment to these opposing requirements simultaneously satisfy. The aim of this paper is to propose solutions to harmonize with each other and functionally complementary cathodic protection of pipelines in the zone of action of stray currents and electrical installations, to pipelines and electrical installations have the highest possible safety.

Keywords: *cathodic protection, pipeline, corrosion, stray currents, electrical installation.*

Izvod

Često su zahtevi koji se postavljaju za uspešno funkcionisanje katodne zaštite suprotni od zahteva koji se postavljaju za rad uzemljenja, izjednačenje potencijala i gromobranske zaštite u električnoj instalaciji objekta. Zato je potrebna dodatna oprema koja će ove suprotne zahteve istovremeno zadovoljiti. Cilj ovog rada jeste da predloži rešenja kojima se međusobno usklađuju i funkcionalno nadopunjuju katodna zaštita cevovoda u zoni dejstva lutajućih struja i zaštita u električnim instalacijama, kako bi cevovodna i električna instalacija imale najveću moguću sigurnost.

Ključne riječi: *katodna zaštita, cevovod, korozija, lutajuće struje, električne instalacije.*

1. UVOD

Usled različitih elektroenergetskih uticaja na nadzemnim delovima cevovoda i opreme mogu se pojaviti previsoki naponi dodira i električno varničenje. Zato kompletan sistem katodne zaštite na nadzemnim delovima cevovoda i opreme treba da ima izvedeno uzemljenje, izjednačenje potencijala i gromobransku zaštitu kojima će se sprečiti ili svesti na minimum ovi negativni efekti. Ove zaštite se izvode čak i ako na nadzemnim delovima cevovoda ne postoji nikakva električna instalacija. Međutim, sastavni deo cevovoda u njegovoj punoj funkciji su i električne instalacije u kojima takođe treba izvesti uzemljenje, izjednačenje potencijala i gromobransku zaštitu. Ove zaštite na nadzemnim delovima cevovoda i u električnoj instalaciji treba svojim radom i rasporedom u prostoru da budu međusobno usklađene odnosno da se funkcionalno nadopunjuju a da se ne dupliraju. Često su zahtevi koji se postavljaju za uspešno funkcionisanje katodne zaštite suprotni od zahteva koji se postavljaju za rad uzemljenja, izjednačenje potencijala i gromobranske zaštite na nadzemnim delovima cevovoda i u električnoj instalaciji

objekta [1]. Cilj ovog rada jeste da predloži rešenja kojima se međusobno usklađuju i funkcionalno nadopunjuju katodna zaštita cevovoda u zoni dejstva lutajućih struja i zaštite na nadzemnim delovima cevovoda i u električnoj instalaciji, kako bi cevovodna i električna instalacija imale najveću moguću sigurnost.

2. ZAŠTITA NADZEMNIH DELOVA KATODNO ŠTIĆENOG CEVOVODA OD ELEKTROENERGETSKIH UTICAJA

Mnogi katodno štićeni cevovodi imaju svoje nadzemne delove koji svojom konstrukcijom i razgranatošću unose promene u elektroenergetskom smislu u prostoru u kome se nalaze. Tako pored toga što služe za dostavu gasa, vode i slično, metalni cevovodi mogu postati i provodnici električne struje.

Kompletan sistem katodne zaštite treba da na nadzemnim delovima cevovoda i opreme ima zaštitu od negativnih efekata elektroenergetskih uticaja iz okruženja, kao što je zaštita od previsokog napona dodira, električnog varničenja, atmosferskih pražnjenja. Ove zaštite se ostvaruje izvođenjem uzemljenja, izjednačenja potencijala i gromobranske zaštite, one se izvode čak i ako na nadzemnim delovima cevovoda ne postoji nikakva električna instalacija i oprema. Međutim, sastavni deo cevovoda u njegovoj punoj funkciji su i postrojenja za njegov pogon, koja najčešće imaju svoje električne instalacije i opremu za nadzor i upravljanje. Električne instalacije i oprema takođe treba da imaju zaštitu od previsokog napona dodira i varničenja, kao i od atmosferskih pražnjenja, koje se takođe ostvaruju izvođenjem uzemljenja, izjednačenja potencijala i gromobranske zaštite. Znači, kako na nadzemnim delovima cevovoda tako i u električnoj instalaciji objekta treba da bude izvedeno uzemljenje, izjednačenje potencijala i gromobranska zaštita. Ove zaštite svojim radom i rasporedom u prostoru treba da budu međusobno usklađene odnosno treba da se funkcionalno nadopunjuju a da ne se dupliraju, a istovremeno da ne štete radu katodne zaštite [2].

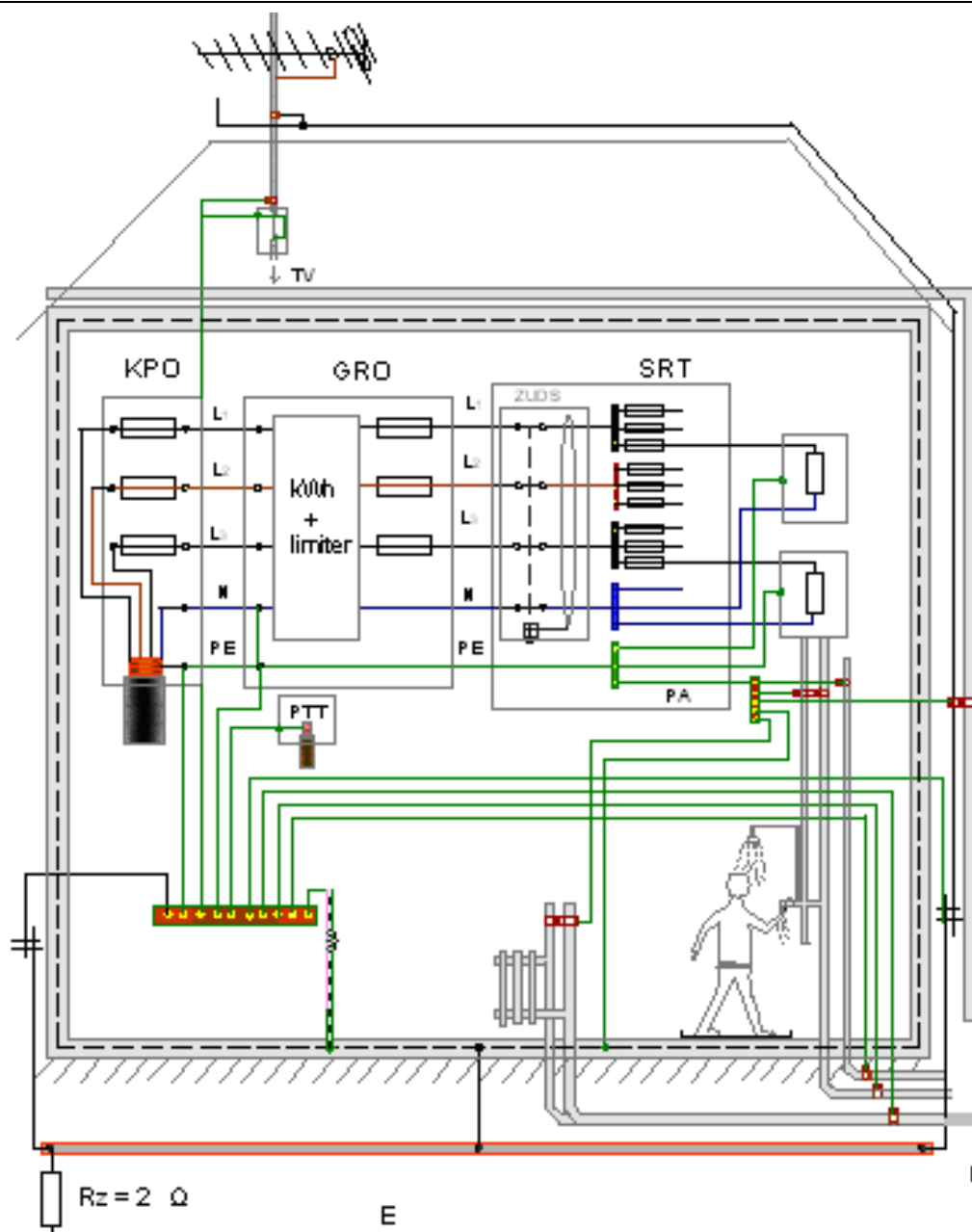
Uzemljenje nadzemnih delova cevovoda i električne instalacije služi da spreči pojavu previsokog napona dodira na njima usled različitih elektroenergetskih uticaja iz okruženja, kao i usled kvara na električnoj instalaciji [2].

Na slici 1. je prikazan primer pravilno izvedenog uzemljenja, izjednačenja potencijala i gromobranske zaštite u električnoj instalaciji objekta u kome se nalaze cevi za vodu, gas i grejanje.

Uzemljivače novoprojektovanih objekata treba projektovati kao temeljne zajedničke uzemljivače. Ukoliko je moguće metalne konstrukcije u objektu treba povezati na zajednički uzemljivač kako bi se sprečile pojave koje može izazvati razlika potencijala između tih konstrukcija, kao što su: strujni udar, električno varničenje, nekontrolisano proticanje struja izjednačenja itd. Ukoliko to nije moguće, bilo iz tehnoloških razloga bilo iz potrebe ostvarivanja katodne zaštite, izjednačenje potencijala između pojedinih metalnih konstrukcija treba vršiti na kontrolisan način ugradnjom poluprovodničkih polarizacionih ćelija. Pored toga ako postoji sistem elektronskog nadzora, merenja i slično, treba ih galvanski odvojiti od podzemnog dela katodno štićenog cevovoda [1].

Elektricitet se može pojaviti i u mediju (npr. gasu) prilikom njegovog transporta kroz duži cevovod od izolacionog materijala, ali se ugradnjom posebnog metalnog filtra koji je povezan sa uzemljivačem taj elektricitet može odvesti u zemlju.

Izjednačenje potencijala nadzemnih delova cevovoda i drugih metalnih konstrukcija služi da spreči pojavu razlike potencijala između različitih metalnih konstrukcija koja bi mogla dovesti do strujnog udara i električnog varničenja [3], kao što je prikazano na slici 1.



Slika 1. Primer pravilno izvedenog uzemljenja, izjednačenja potencijala i gromobranske zaštite u električnoj instalaciji objekta u kome se nalaze cevi za vodu, gas i grejanje, gde je: KPO- kućni priključni ormarić, GRO-glavni razvodni ormar, ZUDS-zaštitni uređaj diferencijalne struje, SRT- spratna razvodna tabla, PA-provodnici za izjednačenje potencijala, L_1, L_2, L_3 -fazni provodnici, N-neutralni provodnici, PE- zaštitni provodnici

Izjednačenje potencijala je galvansko povezivanje kojim se svi strani metalni delovi i sva metalna kućišta električnih prijemnika i opreme dovode na isti potencijal tako što se povezuju sa sabirnicom za glavno izjednačenje potencijala, koja je povezana sa temeljnim uzemljivačem objekta. Strani metalni delovi u objektu su metalni delovi koji ne pripadaju električnoj instalaciji, kao što su: metalne cevi raznih namena (za vodu, gas, grejanje, kanalizaciju, klima uređaje itd.), čelična armatura u armirano-betonskoj konstrukciji objekta (temelja, ploča i stubova), gromobranska instalacija, metalni nosači televizijskih antena itd. Na sabirnicu za glavno izjednačenje potencijala se spajaju i metalni omotači telekomunikacionih i energetske kablova. Na sabirnicu za glavno izjednačenje potencijala se ne moraju povezati metalni delovi, kao što su: rukohvati prozora, vrata, podni slivnici itd., osim u posebnim slučajevima kao što su prostori ugroženi eksplozivnom atmosferom [3].

Povezivanje navedenih metalnih delova u objektu sa sabirnicom za glavno izjednačenje

potencijala se vrši provodnicima za glavno izjednačenje potencijala čiji presek nije manji od polovine preseka najvećeg zaštitnog provodnika u instalaciji objekta, ali za bakarne provodnike ne sme biti manji od 6 mm^2 , a ne treba ni da bude veći od 25 mm^2 [3].

Sa sabirnicom za glavno izjednačenje potencijala je preko provodnika za glavno izjednačenje potencijala povezana zaštitna (PE) stezaljka u kućnom priključnom ormariću (KPO), a ona je preko glavnih zaštitnih (PE) provodnika (pete žile napojnih instalacionih vodova) povezana sa zaštitnim stezaljkama u glavnom razvodnom ormaru (GRO) i u razvodnoj tabli (SRT). Zaštitna (PE) stezaljka u razvodnoj tabli (SRT) je preko zaštitnih (PE) provodnika (treće ili pete žile u instalacionim vodovima, koje su žuto-zelene boje) povezana sa zaštitnim kontaktima utičnica ili direktno sa metalnim kućištima električnih prijemnika. Na taj način su i sva metalna kućišta električnih prijemnika galvanski povezana sa sabirnicom za glavno izjednačenje potencijala [3].

Gromobranska zaštita služi za zaštitu ljudi, nadzemnih delova cevovoda, električnih instalacija i drugih materijalnih dobara od negativnih efekata pražnjenja atmosferskog elektriciteta, odnosno služi da ove efekte svede na minimalnu meru. Gromobranska zaštita se sastoji od spoljašnje i unutrašnje zaštite, slika 1. Spoljašnja gromobranska zaštita služi da prihvati pražnjenje atmosferskog elektriciteta iznad objekta, pomoću hvataljki, a zatim da taj elektricitet odvede u zemlju, preko odvoda i uzemljivača. Unutrašnja gromobranska zaštita obuhvata sve mere koje se preduzimaju u cilju smanjenja negativnih efekata pražnjenja atmosferskog elektriciteta unutar štice objekta [4]. U ove mere spadaju:

- izvođenje izjednačenja potencijala kojim se sprečava pojava previsokog napona dodira i električnog varničenja,
- postizanje sigurnosnog razmaka između metalnih konstrukcija u štice objekta radi sprečavanja opasnog varničenja,
- ugradnja odvodnika prenapona koji služe za zaštitu električnih i elektronskih uređaja u objektu od prenapona atmosferskog ili pogonskog porekla.

3. USKLADIVANJE KATODNE ZAŠTITE CEVOVODA SA UZEMLJENJEM, IZJEDNAČENJEM POTENCIJALA I GROMOBRANSKOM ZAŠTITOM

Zbog nepoznavanja problema i pogrešnog izvođenja katodne zaštite i električnih instalacija može se pojaviti njihov međusobni negativni uticaj. Tako katodna zaštita može stvoriti lutajuće struje koje prilikom prostiranja kroz zemlju mogu ući u objekat preko uzemljivača, zemljovoda i sabirnice za glavno izjednačenje potencijala, a zatim se šire kroz celi objekat preko provodnika za izjednačenje potencijala, raznih metalnih cevi (za vodu, gas, grejanje i sl.), gromobranske instalacije, metalnih omotača energetskih i informaciono komunikacionih kablova itd. Takođe lutajuće struje mogu ući u objekat i direktno preko raznih metalnih konstrukcija u objektu kao što su: cevi za vodu, cevi za gas, cevi za grejanje, čelična armatura u armirano-betonskoj konstrukciji objekta (temelja, stubova, ploča), metalni omotači energetskih i informaciono komunikacionih kablova itd. Katodna zaštita odnosno lutajuće struje koje ona stvara mogu dovesti do različitih negativnih efekata na električnu i druge instalacije u objektu [5], kao što su:

- Pojava razlike potencijala između različitih metalnih konstrukcija, koja može uzrokovati strujni udar i električno varničenje koje je naročito opasno u prostorima sa eksplozivnom atmosferom i lako zapaljivim materijama.

- Pojava struja izjednačenja između različitih metalnih konstrukcija u objektu.

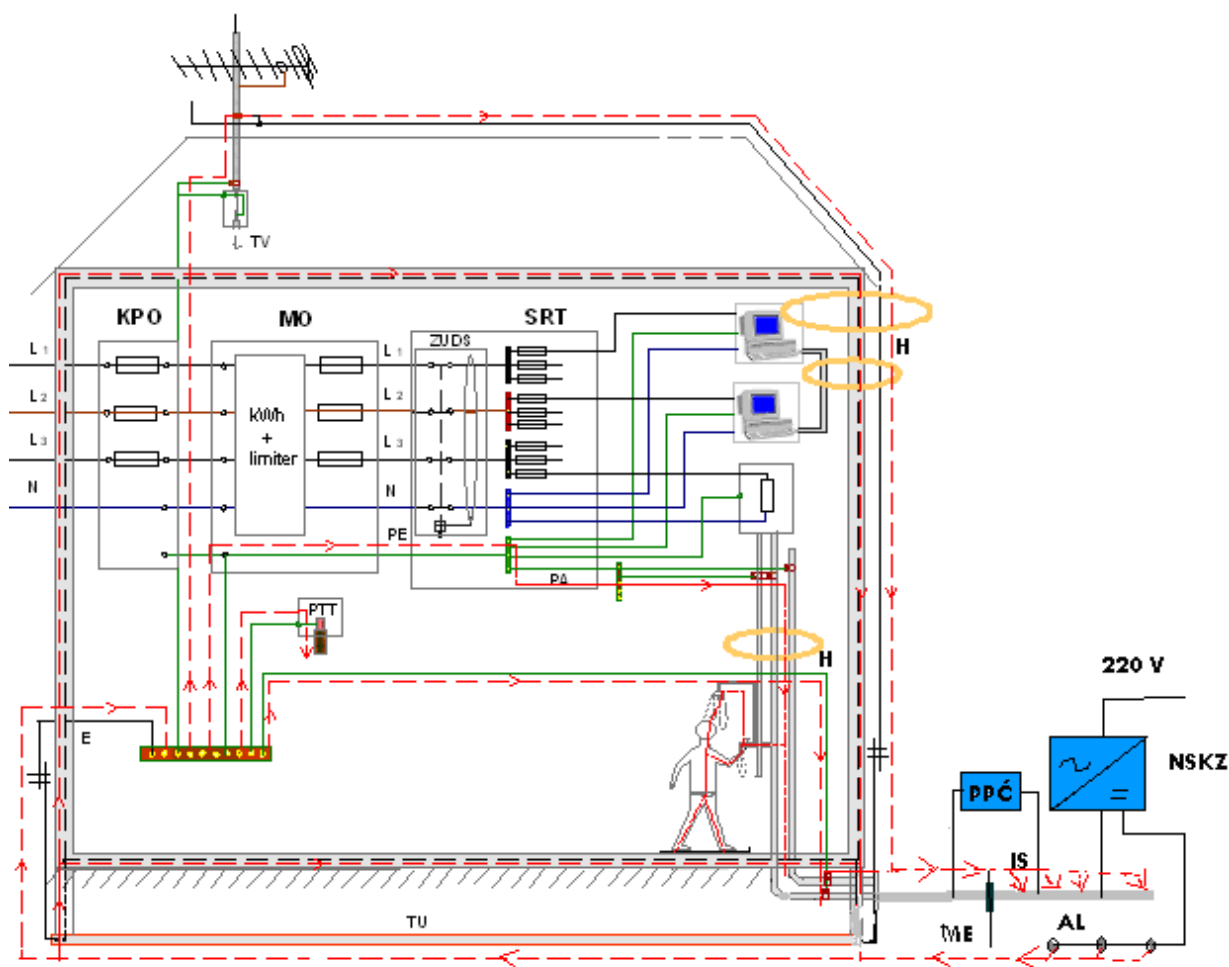
- Proticanje lutajućih struja kroz metalne omotače informaciono komunikacionih kablova, zbog njihovog nepropisnog uzemljenja, usled čega može doći do njihovog pregrevanja pa i požara.

- Smetnje u rada i kvarovi na informaciono komunikacionim tehnologijama, koje se nalaze u blizini metalnih konstrukcija kroz koje protiču lutajuće struje koje u okolnom prostoru stvaraju magnetna polja, kao što su računari i računarske mreže, telekomunikacioni sistemi, protivpožarni i alarmni sistemi, sistemi video nadzora itd.

- Pojačana korozija uzemljivača usled čega dolazi do povećanja električne otpornosti uzemljenja.
- Pojačana korozija drugih metalnih cevovoda usled čega može doći do izlaska medija koji se nalazi u njima (vode, gasa, nafte, mazuta itd.).

Pored toga što katodna zaštita može negativno da utiče na električnu instalaciju, takođe i električna instalacija može negativno da utiče na katodnu zaštitu, jer zbog galvanske veze katodno štićenog cevovoda sa uzemljivačem može doći do povećane potrošnje zaštitne struje i drugih smetnji u radu katodne zaštite.

Na osnovu istraživanja razmatrane problematike predloženo je rešenje kojim se usklađuje katodna zaštita cevovoda sa uzemljenjem, izjednačenjem potencijala i gromobranskom zaštitom u električnoj instalaciji objekta, kao što je to prikazano na slici 2. Putanje prostiranja lutajućih struja su prikazane isprekidanim linijama.



Slika 2. Usklađivanje rada katodne zaštite cevovoda sa uzemljenjem, izjednačenjem potencijala i gromobranskom zaštitom u električnoj instalaciji objekta, gde je: PPC-poluprovodnička polarizaciona ćelija, IS- izolaciona sojnica, AL-anodna ležišta, ME- metalni ekran, NSKZ- napojna stanica katodne zaštite.

U cilju optimalnog rada katodne zaštite i električne instalacije potrebno je veoma pažljivo izvršiti njihov međusobni razmeštaj u predviđenom prostoru i uskladiti njihov rad, odnosno treba ih dovesti u punu funkciju a da međusobno ne utiču negativno jedna na drugu.

Da bi se otklonili negativni efekti katodne zaštite, odnosno lutajućih struja koje ona stvara, na električnu instalaciju predlaže se preduzimanje odgovarajućih mera, kao što su:

- Ekraniranje tj. postavljanje metalnih provodnika (mreža) (ME) na pravac prostiranja lutajućih struja, koji kao bolji provodnik od zemljišta na sebe privlače lutajuće struje. Zatim se

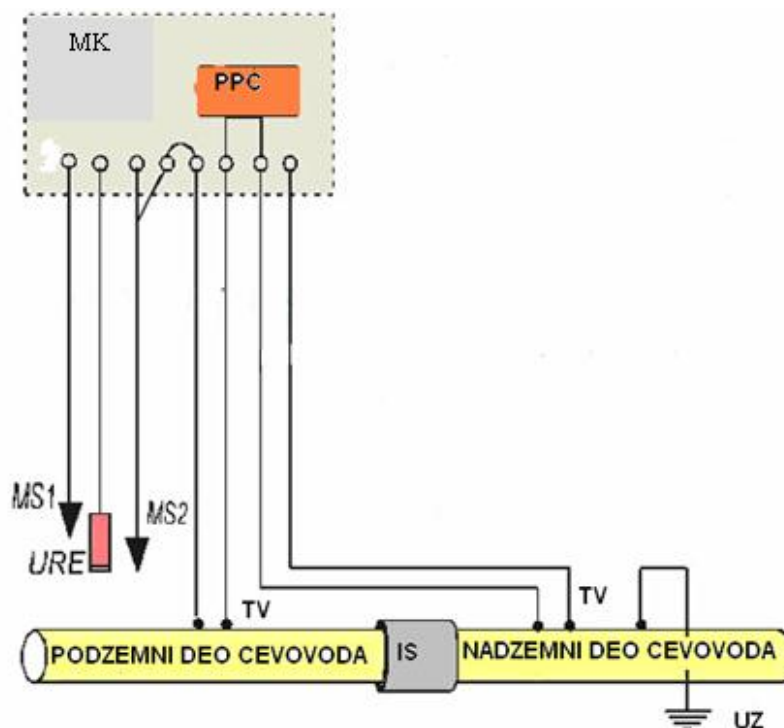
ove struje odvede na uzemljivač koji ih vraća u zemljište na mestu gde neće štetno uticati na električne i duge instalacije u objektu.

- Smanjenje rastojanja između anodnih ležišta (AL) i štice cevovoda čime se smanjuju zaštitne struje katodne zaštite koje mogu preći na susedne metalne konstrukcije a preko njih i u obekat. Međutim, ovim se smanjuje dužina cevovoda koju može štiti jedno anodno ležište, pa je potreban veći broj anodnih ležišta, čime se poskupljuje katodna zaštita ali se smanjuju opasnosti od lutajućih struja.

- Korišćenje TN-S sistema razvoda električnih instalacija u objektima u kojima se očekuje korišćenje informaciono komunikacionih tehnologija.

Da bi se otklonili negativni efekti električnih instalacija na katodnu zaštitu potrebno je preduzeti mere kojima se sprečava da katodno štice podzemni cevovod bude u direktnoj galvanskoj vezi sa nadzemnim delovima cevovoda koji su galvanski povezani sa uzemljivačem. Za ovo je potrebna dodatna oprema koja će ova dva suprotna zahteva istovremeno zadovoljiti odnosno potrebna je oprema koja će na adekvatan način izvesti uzemljenje katodno štice podzemnog dela cevovoda. Ovo se ostvaruje tako što se nadzemni deo metalnog cevovoda od podzemnog dela odvaja pomoću izolacione spojnice (IS), koja se zatim premošćuje pomoću poluprovodničke polarizacione ćelije (PPĆ).

Poluprovodnička polarizaciona ćelija (PPĆ) ima zadatak da u normalnom pogonu, bez elektroenergetski uticaja iz okruženja, obezbedi galvansku odvojenost katodno štice podzemnog cevovoda od njegovih nadzemnih delova koji su galvanski povezani sa uzemljivačem. Dok u slučaju elektroenergetskih uticaja i pojave veće razlike potencijala između njih obezbeđuje galvansko povezivanje katodno štice podzemnog cevovoda sa njegovim nadzemnim delovima koji su povezani sa uzemljivačem, kao što je prikazano na slici 3. Posebnu pažnju treba posvetiti podešavanju praga provođenja poluprovodničke polarizacione ćelije, da tokom rada katodne zaštite nebi došlo do nagomilavanja negativnog elektriciteta na cevovodu, a time i do previsokog katodnog potencijala cevovoda [6].



Slika 2. Usklađivanje rada katodne zaštite podzemnog cevovoda sa zahtevima uzemljenja njegovih nadzemnih delova pomoću poluprovodničke polarizacione ćelije i izolacione spojnice, gde je: MK-merna kutija, PPĆ- poluprovodnička polarizaciona ćelija, MS1 i MS2-merne sonde, URE-ugradbena referentna elektroda, UZ-uzemljivač, TV- termitski var, IS- izolaciona spojnica

4. KATODNA ZAŠTITA CEVOVODA U PROSTORIMA UGROŽENIM EKSPLOZIVNOM ATMOSFEROM

Prostori ugroženi eksplozivnom atmosferom sami po sebi zahtevaju opreznost, zbog toga treba izbegavati svaki nepotreban fizički kontakt s tim prostorom. Međutim postoji čitav niz postrojenja koja koriste zapaljive materije i koja moraju da rade da bi obezbedila tehnološku ili energetsku podršku za potrebe raznih preduzeća, poslovnih i stambenih objekata i sl. Zato posebnu pažnju treba posvetiti izvođenju električnih instalacija, montaži opreme, održavanju i popravci postrojenja koja koriste zapaljive materije koje mogu stvoriti atmosferu unutar određenog prostora eksplozivnom. Takođe određenu pažnju treba posvetiti izvođenju katodne zaštite na cevovodima čiji se nadzemni delovi nalaze u prostorima s eksplozivnom atmosferom, kao što su: gasovodi, naftovodi, benzinske pumpe, rafinerije nafte i slično. Ovde treba dobro poznavati direktne i indirektne negativne uticaje rada katodne zaštite na električne instalacije i obrnuto. Projektovanje, izvođenje, održavanje i korišćenje katodne zaštite i električnih instalacija u prostorima sa eksplozivnom atmosferom zahteva znatno veći stepen odgovornosti, poznavanja i primene propisa nego u klasičnim uslovima, jer su posledice grešaka (materijalne štete i ugroženost ljudi) znatno veće. U takvim prostorima se koristi električna oprema u tkzv. „Ex” izvedbi tj. oprema takve konstrukcije koja ne može izazvati paljenje stvorene eksplozivne atmosfere npr. oprema sa dvostrukom protiveksplozivnom zaštitom koja je postavljena jedna preko druge. Pri tome posebnu pažnju treba obratiti izvođenju uzemljenja, izjednačenja potencijala i gromobranske zaštite kao najznačajnijim merama zaštite od električne varnice i strujnog udara [7].

5. ZAKLJUČAK

Zbog nepoznavanja problema i pogrešnog izvođenja katodne zaštite i električnih instalacija može se pojaviti njihov međusobni negativni uticaj. Zato od samog projektovanja, te kroz gradnju i održavanje određenog cevovoda treba voditi računa da se otklone međusobni negativni uticaji katodne zaštite i električne instalacije odnosno da se uskladi njihov rad, a sve u cilju pouzdanog i kvalitetnog rada kako podzemnih tako i nadzemnih delova cevovoda, električne instalacije i svih drugih pripadajućih delova i opreme.

LITERATURA

- [1] B. Ilić, *Uticaj lutajućih struja na metalne elemente tehničko-tehnološkog sistema*, Magistarski rad, Tehnološki fakultet Zvornik, 2004, pp. 8-36.
- [2] S. Pavliša: *Katodna zaštita*, Zagreb, 2008, pp. 8-24 www.pa-el.hr
- [3] M. Mišković, *Električne instalacije i osvetljenje*, Građevinska knjiga, Beograd 2005, pp.162-168.
- [4] A. Stošić, *Projektovanje i izvođenje električnih instalacija*, Građevinska knjiga, Beograd 2008, pp. 257-265.
- [5] B. Ilić, B. Savić, *Opasnosti od lutajućih struja po računare i računarske mreže*, Zbornik radova, 18 telekomunikacioni forum Telfor, Beograd, 23-25.10. 2010, pp.906-909.
- [6] B. Ilić, B. Savić, *Uticaj lutajućih struja na informaciono komunikacione tehnologije*, Zbornik radova, Naučno-stručni Simpozijum Infoteh, Jahorina, 17-19.03.2010, pp. 413-417.
- [7] Z. Radaković, M. Jovanović., *Specijalne električne instalacije*, Akademski misao, 2008, pp.252-255.



USE OF RENEWABLE ENERGY SOURCES IN THE SECTOR OF THE TELECOMMUNICATIONS

PRIMJENA OBNOVLJIVIH IZVORA ENERGIJE U SEKTORU TELEKOMUNIKACIJA

Radoje Vujadinović¹, Ljubiša Bošković², Uroš Karadžić¹

¹Univerzitet Crne Gore-Mašinski fakultet Podgorica

²SISTEM d.o.o. Podgorica

radojev@ac.me, uros.karadzic@ac.me; ljubisa.boskovic@sistem-mne.com;

Abstract

We are witnessing the increasing environmental degradation and worrying climate change, which affected almost every corner of our planet. To stop or at least mitigate these negative effects and to facilitate sustainable development, the general trend worldwide is the maximum orientation toward renewable energy sources.

As it is, still on the expensive technologies that are currently not accessible to the general population in this region, the authors of this paper saw the possibility of using these systems to power base stations telecommunications companies that are located in remote locations. These base stations are usually powered by electricity from diesel generators. Despite the significant initial investment through reduced costs during operation of telecommunication companies in Montenegro are the economic justification for a more active implementation of these systems in locations where there is no built distribution network of electricity. The paper presents an example of replacing diesel engines, as the commonest source of power in the telecommunication sector, with modern technical solutions that are powered by renewable solar and wind power.

Key words: renewable energy source, telecommunications, diesel engine, photovoltaic module, wind generator

Izvod

Svjedoci smo sve veće degradacije životne sredine i zabrinjavajućih klimatskih promjena, koje su zahvatile gotovo svaki kutak naše planete. Kako bi se zaustavile ili bar ublažile navedene negativne pojave i omogućio održivi razvoj, opšti trend u svijetu je maksimalna orijentacija ka obnovljivim izvorima energije.

Pošto se radi, o još uvijek skupim tehnologijama, koje trenutno nijesu pristupačne široj populaciji na ovim prostorima, to su autori ovog rada uvidjeli mogućnost primjene ovih sistema za napajanje baznih stanica telekomunikacionih kompanija koje se nalaze na nepristupačnim lokacijama. Ove bazne stanice se najčešće napajaju pomoću električne energije dobijene iz dizel agregata. I pored značajnijih početnih investicija, kroz smanjene troškove u toku eksploatacije, telekomunikacione kompanije u Crnoj Gori nalaze ekonomsku opravdanost za sve aktivniju implementaciju ovih sistema na lokacijama gdje ne postoji izgrađena distributivna mreža električne energije.

U radu je prikazan primjer zamjene dizel agregata, kao najčešćeg izvora napajanja u sektoru telekomunikacija, sa savremenim tehničkim rješenjem koje se napaja iz obnovljivih izvora sunca i vjetra.

Ključne riječi: obnovljivi izvori energije, telekomunikacije, dizel agregat, fotonaponski modul, vjetrogenerator

1. UVOD

Obnovljivi izvori energije su po pravilu neiscrpni, a njihov negativan uticaj na životnu sredinu, u slučaju ispravne realizacije, je praktično zanemarljiv. U ovom trenutku jedino primjena obnovljivih izvora energije omogućava dalji razvoj energetike uz istovremeno očuvanje životne sredine

Sagorijevanjem fosilnih goriva, prevashodno uglja, nafte i prirodnog gasa, oslobađaju se u atmosferu velike količine ugljen-dioksida (CO_2) i drugih gasova sa efektom staklene bašte. Pomenuti proces je izmijenio sastav atmosfere, dovodeći do tzv. efekta staklene bašte i globalnog zagrijavanja.

U zemljama razvijenog svijeta se kao alternativa električnoj energiji dobijenoj iz fosilnih goriva uvodi supstitucija energijom dobijenom iz obnovljivih izvora energije. Kako Crna Gora obiluje potencijalom sunca i vjetra to je primijenjeno napredno tehnološko rješenje koje koristi energiju sunca i vjetra, kako bi se dobila energija neophodna za snabdijevanje baznih stanica telekomunikacionih kompanija i izbjegla primjena agregata koji sagorijevaju tečna fosilna goriva emitujući CO_2 i druge štetne gasove u atmosferu.

2. ENERGIJA IZ OBNOVLJIVIH IZVORA

Analiza potencijala obnovljivih izvora energije pokazuje da obnovljivi izvori energije mogu imati značajnu ulogu u energetsom bilansu Crne Gore. Međutim, postoji niz prepreka koje onemogućavaju širu upotrebu obnovljivih izvora energije u Crnoj Gori, npr. veoma niske cijene tradicionalnih energenata i goriva, nedovoljno investitora zainteresovanih za ulaganja u pomenute tehnologije, zatim nepostojanje sveobuhvatne zakonske osnove kako bi se promovisala upotreba obnovljivih izvora energije, i najzad nedovoljno informisanje javnosti koja nije upoznata sa mogućnostima korišćenja obnovljivih izvora energije. Sa aspekta povraćaja investiranih sredstava, zapaženo je da u ovom trenutku, usljed trenutne niske cijene električne energije, direktno poređenje između konvencionalnih i obnovljivih tehnologija ne ide u prilog korišćenju obnovljivih izvora energije.

Korištenje energije sunca i vjetra, iako je u porastu, još uvijek se smatra alternativnim načinom proizvodnje energije, a paradoksalna je činjenica da je tehnologija za korištenje ovih vidova energije poznata već stotinama godina.

Na žalost, pojavom jeftinih fosilnih goriva pažnja se usmjerava prema neobnovljivim izvorima energije i obnovljivi izvori energije gotovo da padaju u zaborav. Danas, kada cijene fosilnih goriva iz dana u dan rastu, savršen je trenutak da se okrenemo prema "alternativnim" tehnologijama, unaprijedimo ih i učinimo konkurentnima.

2.1 Sunčeva energija

Sunčeva energija je resurs koji je dostupan svim ljudima. Nekima u većoj mjeri, a nekima u manjoj, zavisno o klimatskom podneblju, ali čak i u najsjevernijim krajevima koje naseljavaju ljudi insolacija je dovoljna da bi se trebalo razmišljati o tome kako iskoristiti ovaj oblik energije [1].

Solarna oprema je zasad još uvijek preskupa za prosječnog čovjeka. Visoke cijene su najvjerovatnije i glavni razlog zašto se ova tehnologija ne koristi u skladu sa svojim potencijalima. U pojedinim državama je moguće dobiti poreske olakšice prilikom kupovine solarne opreme, što na žalost kod nas još uvijek nije slučaj.

Solarni moduli nam pružaju mogućnost da na jednostavan i prilično pouzdan način generišemo električnu energiju. Naravno, količina energije koju moduli generišu zavisi od insolacije. Važna je i dobra pozicija solarnog modula. Ovako generisana energija najčešće se skladišti pomoću baterija pa se koristi prema potrebi.

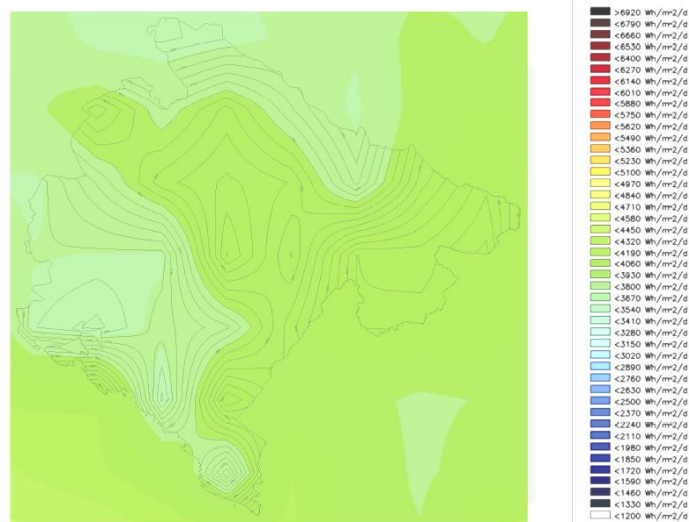
Budući da baterije imaju ograničen rok trajanja one će prije ili kasnije postati otpad. Iako ih je moguće reciklirati, ako gledamo samo sa stanovišta otpada, dobro ih je izbjeći. Ako je korisnik već spojen na mrežu (on-grid sistem), postoji i druga solucija, a to je spojiti solarni sistem na mrežu i generisanu energiju prodavati kompaniji koja nas inače snabdijeva električnom energijom. Ova varijanta se razmatra ali nije još došla u fazu primjene.

Međutim korištenje baterija takođe ima svoje prednosti - ostajemo nezavisni, a električnu energiju možemo koristiti bilo kada i bilo gdje. Osim toga, ako već ne posjedujemo električni priključak, cijena spajanja na mrežu biti će nekoliko puta veća od cijene baterija i pripadajuće opreme.

Solarni sistemi su idealni za elektronske uređaje niske potrošnje. Tu spadaju rasvjeta (štedne sijalice), audio uređaji, TV, računari, telekomunikacijski uređaji, kuhinjski uređaji i kod malo većih sistema moguće je koristiti hladnjak koji radi na 12V. U nekim slučajevima, gdje sunca ima u izobilju, a solarni sistem je dovoljno veliki da to iskoristi, mogu se koristiti i neki električni alati, npr. bušilica, električna testera, pa čak i miješalica za beton itd.

U udaljenim mjestima, solarni fotonaponski moduli mogu biti jeftinija alternativa proizvodnji energije iz dizel agregata, naročito kod napajanja malih električnih postrojenja u domaćinstvima ili malih industrijskih jedinica. Ekonomičnost se zasniva na bilansu između visokih početnih troškova solarnog fotonaponskog sistema i veoma niskih kasnijih pogonskih troškova u poređenju sa niskim početnim troškovima dizel generatora, ali vrlo visokim troškovima za gorivo i održavanje. Ovi drugi su naročito visoki ukoliko je otežan pristup lokaciji (npr. u planinskim oblastima). Domaćinstva udaljena od mreže imaju ekonomsku referentnu tačku u cijeni instaliranja konekcije mreže i lokacije. Kao smjernica, ako se kuća nalazi na udaljenosti većoj od 1 km od najbliže linije mreže, onda je vjerovatno jeftinije instalirati fotonaponski sistem. U pogledu troškova održavanja, umreženi sistemi zahtijevaju vrlo malo održavanja, a uopšteno su i ograničeni jer se mora osigurati da ploče budu relativno čiste i da budu što duži period dana izloženi direktnoj sunčevoj svjetlosti. Samostalni sistemi (off grid), tj. oni koji nijesu povezani sa mrežom, zahtijevaju održavanje na drugim komponentama sistema, kao što su akumulatori, iako su ovi troškovi relativno minimalni.

Procjena potencijala solarne energije po pravilu zahtijeva i zemaljska i satelitska mjerenja: precizni rezultati mjerenja na tlu interpoliraju se na osnovu podataka dobijenih satelitskim mjerenjima u širokom opsegu, u cilju što bolje procjene distribucije sunčevog zračenja na čitavoj teritoriji koja je predmet razmatranja (proces korelacije). U Crnoj Gori trenutno nijesu dostupni pouzdani podaci dobijeni mjerenjima na tlu, pa je stvaranje solarnih mapa zasnovano samo na satelitskim podacima.



Slika 1: Globalno sunčevo zračenje – srednje dnevne vrijednosti na godišnjem nivou [2].

2.2 Energija vjetra

Vjetar je u stvari indirektan oblik solarne energije jer do pojave vjetra dolazi zbog razlike u temperaturama između jače zagrijanih dijelova na Zemlji (Ekvator) i slabije zagrijanih dijelova (polovi). Temperaturna razlika stvara razliku u pritiscima što uzrokuje pomjeranje vazdušnih masa.

Ljudi su energiju vjetra najprije počeli koristiti za pokretanje čamaca s jedrima koji su se kasnije razvili u jedrenjake. Zanimljiva je činjenica da se do pojave nafte sav morski transport bazirao na vjetru kao jedinom energentu. Prekookeanska putovanja su ostvarena pomoću jedrenjaka, koristeći isključivo energiju vjetra za pokretanje.

Izgradnjom vjetrenjača prvi su ovladali stanovnici Persije, koji su već u 7. vijeku gradili vrlo jednostavne mehanizme sa vertikalnom osom koji su se koristili za mljevenje žita. Prve vjetrenjače u Evropi pojavile su se tek u 12. vijeku, a pretpostavlja se da su ovu tehnologiju donijeli krstaši sa svojih pohoda po Bliskom Istoku. Osim za mljevenje žita, vjetrenjače građene u Evropi koristile su se za pumpanje vode, mlaćenje žita i kao pogon za mehaničko piljenje drveta. Tokom vjekova vjetrenjače su evoluirale u sofisticirane i efikasne uređaje za proizvodnju električne energije [1].

Posebno zanimljive su male vjetrenjače izlazne snage od nekoliko stotina W (vata) jer ih je moguće iskoristiti i na mjestima gdje vjetra nema toliko puno, jer ih pokreće i slabiji vjetar. Osim toga svojom su cijenom pristupačne prosječnom kupcu. Male vjetrenjače se koriste za punjenje baterija na mjestima do kojih električna mreža nije doprla. Ovakve vjetrenjače se često kombiniraju sa solarnim fotonaponskim modulima čineći tako odličnu kombinaciju tehnologija za proizvodnju energije iz obnovljivih izvora. Čest je slučaj da u periodu godine kad su vjetrovi slabiji, ima više sunčanih dana, dok u vjetrovitijem dijelu godine ima manje sunčanih dana, pa se vjetrenjača i solarni moduli odlično nadopunjavaju.

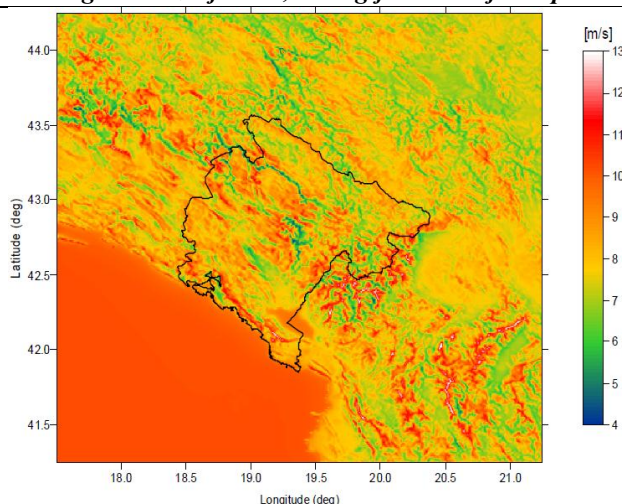
Prilikom postavljanja vjetrenjače najvažnije je odabrati dobru lokaciju. Najbolja su otvorena mjesta, bez prepreka koje bi mogle vjetar pretvoriti u turbulencije. Ako na terenu ima drveća, vjetrenjača mora biti postavljena na većoj visini od najviše krošnje u radijusu od najmanje 30 metara.

Analiza uslova i potencijala korišćenja obnovljivih izvora energije pokazuje da:

a) Crna Gora ima solidan potencijal za razvoj energetske sistema koji bi bili zasnovani na korišćenju obnovljivih izvora energije (vjetar i sunce, kao i biomasa); i

b) obnovljivi izvori energije mogu imati značajnu ulogu u energetske bilansu Crne Gore.

Meteorološki uslovi Crne Gore prate tipični evropski model. Sunčeva insolacija i jačina vjetra prate opšti anti-korelacioni obrazac; jaka ljetnja insolacija se podudara sa slabim vjetrovima, a slabo zimsko sunce se podudara sa jačim vjetrovima. S obzirom da su ta dva izvora napajanja komplementarni jedan drugom (dopunjuju se), kombinacija solarne i energije vjetra je stoga privlačna jer nudi pouzdan izvor napajanja.



Slika 2. Srednja brzina vjetra [m/s] na 50 m i.n.t [2].

Prethodne činjenice su podstakle firmu SISTEM d.o.o. iz Podgorice da telekomunikacionim kompanijama ponude kao alternativu napajanje baznih stanica hibridnim sistemima koji će koristiti energiju dobijenu iz oba izvora tj. sunca i vjetra.

3. POSTOJEĆI NAČIN NAPAJANJA BAZNIH STANICA

Bazne stanice modernih telekomunikacionih mreža su često locirane na udaljenim, nepristupačnim mjestima. Uzimajući u obzir da su većina ovakvih baznih stanica daleko od električne mreže, napajanje električnom energijom predstavlja značajan problem, koji rješavaju ugradnjom dizel agregata prosječne nominalne snage 8 do 10 KW. Uobičajena potreba potrošača za električnom energijom na baznoj stanici iznosi oko 1 KWh.

Pošto je neophodno obezbijediti konstantno napajanje bazne stanice, takođe se kao rješenje primjenjuje dizel agregat sa baterijskim zalihama. Održavanje ovakvih baznih stanica je skupo, ne samo zbog cijene dizel goriva, ljudstva i kvarova na dizel agregatima, već i zbog lošeg i nepristupačnog puta, udaljenosti od mjesta polaska inženjera i tehničara, amortizacije motornih vozila, utroška pogonskog goriva istih koja svakodnevno dopremaju dizel gorivo na pojedine lokacije.

Iz tog razloga dizel agregati se opremaju sa rezervoarima velikih zapremina (i preko 500 l), koji su u zadnje vrijeme meta provalnika, koji osim krađe goriva, posežu i za krađom agregata u cjelini.

Ovakvi sistemi napajanja baznih stanica obično imaju u sastavu i određen broj baterija koje se pune u toku rada agregata i koje napajaju stanicu u periodu kada automatika isključi agregat. Baterije su tipa OPD koje imaju oko 1000 ciklusa, što u praksi iznosi oko 3 godine kada je ove baterije neophodno zamijeniti. Tu se pojavljuje i problem odlaganja ovih baterija kao otpada.

Cijena sistema za napajanje jedne ovakve bazne stanice koji obuhvata dizel agregat sa rezervoarom i baterijskim zalihama u prosjeku iznosi oko 15000 EUR.

Dizel agregat prve godine radi u prosjeku oko 12 h, ali sa slabljenjem baterija druge godine u prosjeku radi oko 15 časova i treće godine oko 20 časova dnevno. Ovi agregati u prosjeku troše od 1,3-1,5 l dizela/sat, što uz cijenu od oko 1,1 EUR/lit iznosi mjesečno oko 500 EUR prve godine, oko 650 EUR druge godine i oko 850 EUR treće godine. Agregate je neophodno periodično generalno remontovati, a poslije oko 6 godina neophodna je njihova zamjena.

Osim inicijalnih troškova izgradnje sistema za napajanje bazne stanice, te troškova pogonskog goriva, ličnih dohodaka zaposlenima kojima je ovo posao, putnih troškova ekipe koja vrši dopunu goriva, sredstva za kupovinu i amortizaciju terenskih vozila, a mora se uzeti

u obzir i dodatna mobilnost i doprinos ovih vozila saobraćajnim gužvama, doprinos emisijama štetnih gasova od ovih vozila i samog agregata i td. Sve prethodno nabrojano se može djelimično kvantifikovati i prema podacima dobijenim od ovih kompanija troškovi iznose od 2000 do 3000 EUR na mjesečnom nivou po baznoj stanici, odnosno od 24000 do 36000 EUR na godišnjem nivou.



Slika 3. Dizel agregat koji se koristio za napajane ripitera u kanjonu Platije (M-TEL) [3]

Nijesu zanemarljivi ni negativni ekološki uticaji koji se ogledaju kroz emisiju štetnih gasova u atmosferu, kao i doprinos saobraćajnim gužvama ovih vozila. Kada se posmatra jedna ovakva bazna stanica može se emisija ugljen dioksida od agregata i vozila koje obilazi baznu stanicu radi dopune goriva procijeniti na oko 20.000 kg CO₂ godišnje.

4.NAPAJANJE BAZNIH STANICA POMOĆU ENERGIJE IZ OBNOVLJIVIH IZVORA

Zaštita životne sredine i borba protiv klimatskih promjena su i dva najveća izazova sa kojima se suočava čovječanstvo. Kako cijene električne energije rastu, mobilni operateri sve više razmatraju svoje obaveze ka životnoj sredini i društvu,... i, naravno, svoje troškove u ovom segmentu poslovanja.

Zbog ove, trenutno nepovoljne situacije u energetsom sektoru Crne Gore, telekomunikacione firme se, takođe, susreću sa problemom snabdijevanja električnom energijom svojih baznih stanica. Zbog toga je korišćenje alternativnih izvora energije za izgradnju energetskih sistema za nezavisno napajanje baznih stanica optimalno rješenje za ovu vrstu problema.

Postoji neprekidna potreba za razvijanjem rješenja za optimizovanje upotrebe energije i to neće samo smanjiti negativan uticaj na životnu sredinu, nego će i smanjiti troškove izgradnje mreže i pomoći da ovaj vid komunikacije postane jeftiniji za svakoga.

Takođe, za mjesta gdje se bazne stanice (sajtovi) nalaze izvan dohvata električne mreže ili gdje je napajanje nestabilno - a ta mjesta se nalaze dovoljno daleko ili su dovoljno nepristupačna da bi se sprovodilo redovno održavanje i dopuna dizel generatora gorivom - postoji nekoliko isplativijih izvora alternativne energije. Značaj ovih alternativnih izvora energije raste kako rastu troškovi proširenja mreže u udaljene i nepristupačne krajeve – na primjer, da se pokriju troškovi izgradnje puteva i razvoj infrastrukture, prevoz goriva i pouzdanost u napajanju. Troškovi povezani sa energijom mogu biti i u visini od 50% ukupnih operativnih troškova, a cijena tečnih fosilnih goriva nastavlja da raste. Postoji više opcija za održivije snabdijevanje energijom: snaga vjetra, snaga sunca, gorive ćelije, mikro turbine i biogorivo.

Sprovodeći naše istraživanje uvidjeli smo sve veće interesovanje i zahtjeve korisnika ka „zelenim“ sajtovima, tako da se tržištu mora odgovoriti sa inovativnim rješenjima koja su pogodna za zaštitu životne sredine, za snižavanje troškova i koja su pogodna za upotrebu u područjima koje ne pokriva električna mreža, ili imaju nestabilno napajanje energijom. Ovo je važno zato što se sajtovi van električne mreže, napajaju putem dizel generatora kojima je za rad potrebno gorivo i stalno održavanje. Za razliku od ovih, zeleni sajtovi mogu pomoći pri smanjivanju ukupnih troškova operatera kroz smanjene troškove logistike i održavanja, a nijesu zanemarljivi ni benefiti koje ovo rješenje nudi sa stanovišta zaštite životne sredine.

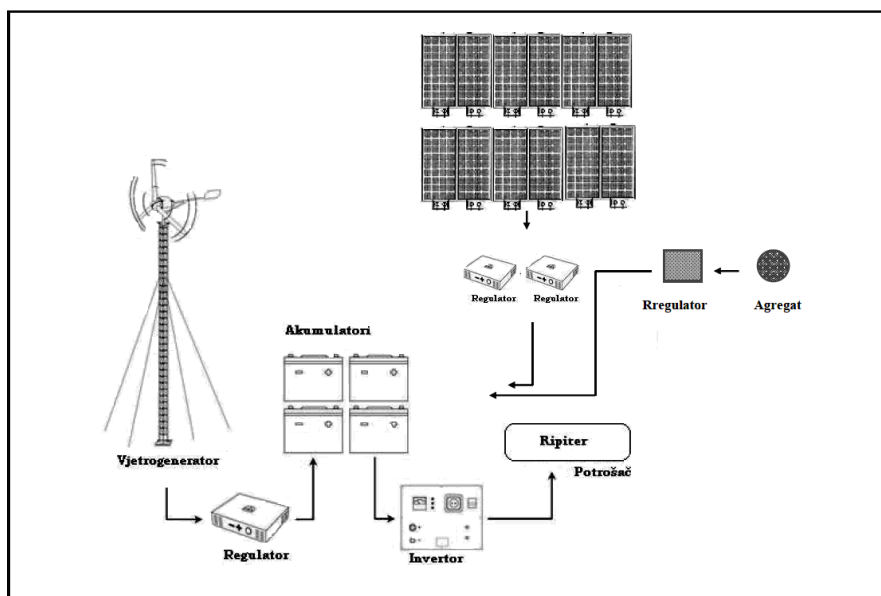
Alternativni sistemi napajanja koje je implementirala firma SISTEM d.o.o. iz Podgorice su dizajnirani da rade u svim vremenskim uslovima. Za njih nije potrebno održavanje, potrebna je samo provjera jednom godišnje. Ovo tim sistemima daje značajnu prednost u odnosu na korišćenje dizel agregata [4].

Idealni izvor energije za ekonomičan i pouzdan rad telekomunikacionih sistema je, stoga, solarna energija u kombinaciji sa vjetrogeneratorima, tj. sistem koji je nezavisan od energetske mreže (tzv. off-grid sistem), koji ima zanemarljivu potrebu za održavanjem i apsolutnu pouzdanost izvora energije. Alternativni izvori energije ubrzano osvajaju tržište, kako bi se smanjilo korišćenje fosilnih goriva, a u ovim uslovima i kao ekonomski i ekološki isplativija alternativa.

Energetski optimizovan sajt može da kombinuje nekoliko alternativnih izvora energije koji bi nadoknađivali sezonske i klimatske promjene i otklanjali slabosti ovih izvora uzetih posebno. Primjer za to je korišćenje hibridnih sistema, koji bi bili optimalan izbor za teritoriju Crne Gore, upravo zbog sezonskih i klimatskih razlika čak i u samo jednom danu, zbog nedostatka prostora ili snižavanja troškova.

Hibridni sistem instaliran telekomunikacionim firmama kao alternativu napajanja pomoću agregata, koristi solarnu i energiju vjetra za proizvodnju električne energije. Lokalni uslovi (vremenski uslovi, stanje električne mreže, stanje industrije, stanje na tržištu itd.) u Crnoj Gori su takvi da je ugradnja ovih hibridnih sistema pokazala kao najbolji način za obezbjeđivanje pouzdanosti neprekidnog napajanja.

Kao potvrdu prethodno izrečenih konstatacija u nastavku je data slika savremenog hibridnog sistema za napajanje ripitera koji je zamijenio dizel agregat prikazan na slici. 3. Kroz ovu investiciju telekomunikaciona kompanija je dala konkretan doprines zaštiti životne sredine i smanjenju globalnih klimatskih promjena, te na taj način potvrdila više puta pokazanu društvenu odgovornost, što se može djelimično valorizovati kroz buduće marketinške aktivnosti.



Slika 4. Šema opreme koja koristi obnovljive izvore za napajanje ripitera [4].

Ovaj sistem ima mogućnost daljinskog očitavanja stanja baterija i punjenja od strane pojedinih izvora što smanjuje potrebu za mobilnošću i redovnim obilascima lica zaduženih za održavanje sistema napajanja baznih stanica. Pri dobro dimenzionisanom sistemu za napajanje sve se svodi na rutinski obilazak i kontrolu jednom godišnje.



Slika 5. Hibridni sistem za napajane ripitera u kanjonu Platije (M-TEL)[5]

Nedostaci sistema za napajanje iz obnovljivih izvora u odnosu na postojeći su:

- nešto viša početna cijena sistema koji koristi energiju sunca i vjetra

Prednosti ovog sistema su:

- neuporedivo niži troškovi održavanja (manje angažovanog ljudstva i terenskih vozila, manje utrošenog goriva tih vozila, ...)
- ne postoje trošak za pogonsko gorivo agregata (od 6000 do 12000 EUR godišnje)
- neuporedivo bolje ekološke karakteristike

5. ZAKLJUČAK

Uvažavajući sve prednosti i nedostake sistema za napajanje energijom iz obnovljivih izvora sunca i vjetra firma SISTEM d.o.o. je prostor za implementaciju hibridnih sistema, koji koriste energiju i sunca i vjetra, vidjela kod napajanja baznih stanica telekomunikacionih kompanija. U ovom slučaju svi preduslovi su ispunjeni jer takvo rješenje je ekonomski i ekološki prihvatljivije u odnosu na postojeće, koje je podrazumijevalo snabdijevanje električnom energijom iz dizel agregata koji troši tečno fosilno gorivo, a i ispunjen je bio preduslov mogućnosti finansiranja jer ove kompanije su finansijski stabilne i imaju mogućnost da ulažu sredstva u ovakve projekte, za razliku od većine građana

Posebno značajan segment koji je preporučio ovakvo rješenje su troškovi održavanja koji znatno pomažu u skraćenju perioda otplate ovakve investicije.

Svakako nije zanemarljiv ni doprinos zaštiti životne sredine i valorizaciji potencijala obnovljivih izvora energije (sunce i vjetar) sa kojima Crna Gora raspolaže u značajnom obimu.

6. LITERATURA

1. Bruno Motik: Zelena energija, Zelena mreža aktivističkih grupa, Zagreb, 2005
2. Procjena potencijala obnovljivih izvora energije u Republici Crnoj Gori-Sažeti prikaz procjene energetskeg i potencijala vjetra, sunčevog zračenja i biomase-Ministarstvo za zaštitu životne sredine, kopna i mora Republike Italije, CETMA, februar 2007.
3. Glavni projekat: Hibridni sistem za napajanje ripitera u kanjonu Platije, INVESTITOR: M-TEL, Projektant, SISTEM d.o.o. Podgorica, 2010.
4. Ljubiša Bošković: Održavanje sistema za napajanje telekomunikacionih baznih stanica, *KOD- 2010, Ulcinj 2010.*
5. www.sistem-mne.com



DETERMINATION OF THE OPTIMAL STRATEGY FOR MAINTENANCE TECHNICAL SYSTEMS

ODREĐIVANJE OPTIMALNE STRATEGIJE ODRŽAVANJA TEHNIČKIH SISTEMA

I. Krstić¹, B. Krstić²

Abstract

The task of optimisation of maintenance system is contained to find that optimum. This work has that aim the optimisation of maintenance technical systems is to understand as finding then trade off solution, which will be the most acceptable by maintenance of disposal technical systems.

The optimisation of maintenance system with application model of preventive maintenance, is often completed finding answer if it is useful to apply preventive maintenance, and if it is, find how much work time is to apply dealings of preventive maintenance.

Only one strategy of maintenance solution, for given technical systems and given condition of using, is optimal. In this case, there is got the best worth of availability, reliability, minimal costs of using and maintenance, and with that reduction of all life cycle costs.

Key words: technical systems, preventive maintenance, strategy

Izvod

Optimizaciju sistema održavanja tehničkog sistema treba shvatiti kao traženje kompromisnog rešenja koje će biti najprihvatljivije pri održavanju tehničkog sistema koji stoje na raspolaganju. Optimizaciju sistema održavanja tehničkog sistema, primenom modela preventivnog održavanja, najčešće se svodi na traženje odgovora na pitanje da li je korisno primeniti preventivno održavanje, i ako jeste, odrediti posle koliko vremena rada treba primeniti postupke preventivnog održavanja.

Samo jedno rešenje strategije održavanja, za dat tehnički sistem i date uslove korišćenja, je optimalno. U tom slučaju se postižu najpovoljnije vrednosti gotovosti, pouzdanosti, minimalni troškovi korišćenja i održavanja, a samim tim i smanjenje ukupnih troškova životnog ciklusa. Zadatak optimizacije sistema održavanja tehničkog sistema sastoji se u traženju tog optimuma. Ovaj rad upravo ima taj cilj.

Ključne reči: tehnički sistem, preventivno održavanje, strategija

1. UVOD

Postojeći sistemi preventivnih mera zasnivaju se na uopštavanju rezultata dobijenih iz eksploatacije tehničkog sistema tokom više godina. Oni su odraz većeg broja različitih faktora kao što su: neprekidno dugotrajno korišćenje, povremeno korišćenje sa dugim periodima mirovanja, stručnost korisnika i remontnog osoblja, uticaj klimatskih uslova i dr. Bitan uticaj na izbor vrste preventivnog održavanja imaju i konstruktivno-tehničke karakteristike tehničkog sistema.

Kod otkaza koji su posledica habanja za osnovu određivanja vremenskih intervala između preventivnih operacija uzima se broj radnih časova koji je tehnički sistem ostvario. Pri tome se preventiva primenjuje po isteku određenog radnog učinka. Ovakav sistem naziva se „preventiva

¹ Ivan Krstić, Fakultet tehničkih nauka u K. Mitrovici, Srbija

² Božidar Krstić, Mašinski fakultet u Kragujevcu, Srbija, bkrstic@kg.ac.rs

po pravilniku". Kod otkaza koji nastaju usled starenja održavanje se organizuje „po kalendarskim rokovima“ i primenjuju svakodnevno, nedeljno, mesečno ili godišnje.

Pri ravnomernom korišćenju (tehnički sistem radi određen broj časova dnevno), ili neprekidnom radu, kalendarski sistem se podudara sa sistemom ostvarenog učinka tj. „po pravilniku“. U prvom slučaju sistem preventive koji se primenjuje posle određenog radnog učinka zahteva određivanje periodičnosti i obima rada, polazeći od intenziteta korišćenja tehničkog sistema. Ako tehnički sistem nije radio, onda se preventivne mere ne primenjuju pa se uticaj procesa starenja na pouzdanost zanemaruje.

Sistem „po pravilniku“ primenjuje se u slučajevima kada tehnički sistem radi bez dugotrajnih prekida, kao i pri korišćenju tehničkog sistema u teškim uslovima kada je izložen intenzivnom habanju.

Na elektromehaničke i mehaničke tehničke sisteme (motore, elektromotore, obrtne zglobove antena i sl.) kod kojih je karakter habanja očigledan, po pravilu, se primenjuje preventiva „po pravilniku“.

Kalendarski sistem preventive određuje se samo na osnovu „starosti“ tehničkih sistema i ne zavisi od intenziteta njenog korišćenja. Pošto se pri tome sistemu intenzitet korišćenja zanemaruje, on se primenjuje na opremu kod koje vreme trajanja delova zavisi od starenja (popuštanje montaže, razaranje izolatora i gumenih zaptivki, slabljenje opruga i veza pod statičkim opterećenjem).

Po kalendarskom principu organizuje se i sezonsko preventivno održavanje kao što je prelazak na letnju i zimsku sezonu, sezonska zamena maziva i punila i sl.

Ove preventivne sisteme korisno je primenjivati na tehničke sisteme, čiji su delovi i mehanizmi izloženi ili habanju ili starenju. Pošto kod nekih složenih tehničkih sistema (npr. radioelektronskih uređaja) ti procesi se javljaju istovremeno, treba primenjivati kombinovanu preventivu. Pri tome se kod nekih delova preventivni radovi vrše posle određenog broja časova, a kod drugih – posle određenog vremeskog perioda. Treba naglasiti da je kombinovana preventiva kod složenih tehničkih sistema prihvatljivija, a njena organizacija zavisi od uslova korišćenja i konstruktivno-tehničkih karakteristika.

Kod tehničkih sistema koji se dugotrajno koriste bez isključivanja, primenjuje se konstantni sistem održavanja. Njegova suština je u tome što se preventivno održavanje pojedinih blokova složenih tehničkih sistema vrši neposredno u toku rada uz pomoć izvesnog broja dodatnih rezervnih blokova. Dati sistem treba primenjivati kod dela opreme kod koje se preventivne mere primenjuju znatno ređe nego kod osnovne opreme. Uvođenje neprekidnog sistema održavanja obezbeđuje značajno skraćanje ukupnog vremena zastoja u radu. Kod duplih tehničkih sistema primenjuje se ciklični sistem održavanja.

Kako za konstantni, tako i za ciklični sistem održavanja karakteristično je postojanje dodatne opreme. U slučaju kada složeni tehnički sistem nema dodatnih (rezervnih) blokova, preventiva se vrši po kompleksnom sistemu održavanja, pri kome se čitav tehnički sistem istovremeno podvrgava preventivi ili po pojedinim grupama. Izbor, argumentacija, i namena jednog ili drugog sistema održavanja vrše se u opštem kompleksu mera, koje određuju optimalne uslove korišćenja.

2. ZAHTEVI KOJI SE POSTAVLJAJU PRED SISTEMEIMA ODRŽAVANJA TEHNIČKIH SISTEMA

Posle izbora sistema održavanja moraju se utvrditi i njegove optimalne karakteristike (periodičnost i trajanje planiranih preventivnih mera) i napraviti plan osnovnih radova. Optimizacija navedenih karakteristika zavisi od niza eksploatacionih i ekonomskih zahteva. Zahtevi koji se postavljaju pred svim sistemeima održavanja složenih tehničkih sistema su:

1. Obezbeđenje potrebnog nivoa (stepena) rada bez otkaza:

$$P_{TP}(t) = f(\lambda_{TP}, T_{CP}, \sigma_{TP}). \quad (1)$$

2. Obezbeđenje zadate spremnosti tehničkih sistema koji zavisi od koeficijenta iskorišćenja:

$$K_i = \frac{T_r}{T_e} = \frac{T_r}{T_p + T_{\sum p} + T_{\sum v}}, \quad (2)$$

gde su: T_r – vreme rada uređaja; $T_{\sum p}$ – vreme utrošeno na preventivne operacije; $T_{\sum v}$ – vreme potrošeno na regeneraciju (obnavljanje) delova.

3. Dozvoljeni ekonomski troškovi:

$$C(T_r) = C_{\sum p} + C_{\sum v} = (C_w T_p + C_N N)m + (C_v T_v + C_N)n_{pf}, \quad (3)$$

gde su: $C_{\sum p}, C_{\sum v}$ – vrednost preventive i popravke; C_w, C_v – vrednost časa preventivnih radova i remonta; C_N – vrednost jednog elementa; m – broj preventivnih mera izvršenih za vreme T_r ; n_{pf} – broj otkaza uređaja.

Polazeći od potrebe da je neophodno zadovoljenje navedenih uslova, potrebno je da se za svaki sistem održavanja tehničkog sistema sačini elaborat za periodičnost i trajanje sprovođenja preventivnih mera.

3. ODREĐIVANJE PERIODIČNOSTI PREVENTIVNIH MERA KOJE OBEZBEĐUJU NAJVEĆU EFIKASNOST KORIŠĆENJA TEHNIČKOG SISTEMA

Pri određivanju optimalnog perioda primene preventivnih mera polazi se od obezbeđivanja maksimalne efikasnosti korišćenja tehničkog sistema. U tom slučaju, pri određivanju racionalnog intervala korišćenja između sprovođenja postupaka preventivnog održavanja T_{pf} , pretpostavićemo da su trajanje i produktivnost svake mere unapred određeni i ne menjaju se od jedne do druge promene. Produžetak rada između preventivnih mera T_{pf} skraćuje ukupno vreme zastoja zbog održavanja. U isto vreme pouzdanost radio uređaja, koji se određuje kao verovatnoća pouzdanog rada u toku tog perioda, se smanjuje. Znači da se najpogodniji period između dve preventivne mere određuje iz uslova postizanja najveće pouzdanosti i gotovosti tehničkog sistema.

Kao eksploataciona karakteristika koja zadovoljava navedeni uslov, može se uzeti efikasnost korišćenja tehničkog sistema P_{ei} . Veličina P_{ei} određuje verovatnoća da je tehnički sistem na početku rada ispravan i da neće otkazati u određenom vremenskom periodu. Za razliku od verovatnoće normalnog funkcionisanja, neophodno je uzeti u obzir stajanje tehničkog sistema za vreme sprovođenja postupaka preventivnog održavanja:

$$P_{ei} = K_i P(T_{pr}) \quad (4)$$

Razmotrićemo dve vrste mera preventivnog održavanja: mere preventivne kontrole i mere preventivnih popravki.

Mere preventivne kontrole primenjuju se na aparate kod kojih se u toku korišćenja nije moglo otkriti očigledno akumuliranje neispravnosti. Kod takvih tehničkih sistema raspodela neispravnosti u vremenu opisuje se eksponencijalnim zakonom pri čemu je koeficijent karaktera otkaza neznatan ($A(T_e) \approx 0$).

Do izraza za određivanje uticaja periodičnosti preventivnih mera na efikasnost korišćenja tehničkih sistema može se doći, zamenom izraza (2) u izraz (4), imajući u vidu eksponencijalni zakon raspodele i pri uslovu $t = T_{prk}$:

$$P_{ei} = \frac{T_r}{T_r + T_{\sum p} + T_{\sum v}} \exp\left(-\frac{T_{prk}}{T_{0pf}}\right), \quad (5)$$

Gde je T_{prk} periodičnost provođenja kontrole. Radi određivanja periodičnosti primene dijagnostike (utvrđivanja stanja tehničkog sistema) treba transformisati jednačinu (5). Pri tome se uvode sledeće oznake:

$$m_k = \frac{T_{0_{pf}} + T_v}{T_{prk}} - \text{učestalost utvrđivanja stanja tehničkog sistema; } a_k = \frac{T_p}{T_{0_{pf}}} - \text{indeks preventivne}$$

norme pri dijagnosticiranju; $b_k = \frac{T_v}{T_{0_{pf}}} - \text{indeks norme pouzdanosti tehničkog sistema.}$

U tom slučaju izraz (5) sa usvojenim simbolima i sledećim pretpostavkama:

$$T_r \approx T_{0_{pf}} n_{pf}; \quad T_{\sum_v} \approx T_v n_{pf}; \quad T_{\sum_p} \approx T_p m_k; \quad m_k > n_{pf} = 1, \text{ dobija sledeći izgled:}$$

$$P_{ei} = \frac{1}{1 + a_k m_k + b_k} \exp\left(-\frac{1 + b_k}{m_k}\right). \quad (6)$$

Radi dolaženja do najveće efikasnosti korišćenja tehničkog sistema, potrebno je naći ekstremnu vrednost funkcije definisane izrazom 6, što se postiže diferenciranjem:

$$\frac{1 + b_k}{m_k^2} (1 + b_k + a_k m_k) \exp\left[-\left(\frac{1 + b_k}{m_k}\right)\right] - a_k \exp\left[-\left(\frac{1 + b_k}{m_k}\right)\right] = 0.$$

$$\text{Pošto je: } m_k \neq 0, 1 + b_k \neq \infty, \exp\left[-\left(\frac{1 + b_k}{m_k}\right)\right] \neq 0,$$

Transformacijom predhodnog izraza, dobija se izraz koji može poslužiti pri određivanju optimalnog broja preventivnih kontrola (provera tehničkog stanja primenom odgovarajuće dijagnostičke opreme), za određeni period korišćenja tehničkog sistema T_e :

$$\frac{1 + b_k}{m_k^2} (1 + b_k + a_k m_k) - a_k = 0,$$

$$\text{odnosno: } a_k m_k^2 - a_k m_k (1 + b_k) - (1 - b_k)^2 = 0 \quad (7)$$

Rešavanjem izraza 7 dobija se:

$$m_{kopt} = \frac{1 + b_k}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4}{a_k}}\right) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T_v}{T_{0_{pf}}}\right) \left(1 + \sqrt{1 + 4 \frac{T_{0_{pf}}}{T_p}}\right). \quad (8)$$

Izraz za određivanje optimalnog perioda preventivne kontrole tehničkog stanja sistema (dijagnosticiranja), polazeći od izraza (8), dobiće sledeći oblik:

$$T_{prkopt} = \frac{T_{0_{pf}} + T_v}{m_{kopt}} = \frac{2T_{0_{pf}}}{1 + \sqrt{1 + \frac{4}{a_k}}}. \quad (9)$$

Optimalni uslovi korišćenja koji obezbeđuju najveću efikasnost korišćenja tehničkog sistema $P_{ei_{maks}}$, mogu se odrediti korišćenjem izraza (8) i (6):

$$P_{ei_{maks}} = \left[1 + a_k (1 + b_k) d + b_k\right]^{-1} \exp\left(-\frac{1}{d}\right) \quad (10)$$

$$\text{gde je: } d = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4}{a_k}}}{2}.$$

Analizirajući zavisnost $P_{ei} = f(a_k, b_k, m_k)$ pri $m_k > n_{pf} = 1$ može se zaključiti da efikasnost korišćenja tehničkog sistema određuje učinak do otkaza $T_{0_{pf}}$, prosečno vreme popravke T_v i

racionalni izbor perioda preventivne kontrole T_{prk} , pri zadatom trajanju preventivnog održavanja T_p .

Razmotrimo slučaj primene mera koje predviđaju preventivnu regeneraciju (popravku). Kao i u prethodnom slučaju izraz za određivanje efikasnosti korišćenja tehničkog sistema, zavisno od periodičnosti preventivne regeneracije (obnavljanja), može se dobiti korišćenjem izraza (1) i (4), pod uslovom da je $A(T_e) \approx 1$, tj.

$$P_{ei} = \frac{T_r}{T_r + T_{\Sigma p} + T_{\Sigma v}} \left\{ 1 - 0.5 \left[\Phi \left(\frac{T_{prv} - T_{sr}}{\sigma} \right) + 1 \right] \right\}.$$

Imajući u vidu da je $T_{prv} \approx \frac{T_{sr}}{m_v}$ i $T_v \ll T_{sr}$, dobija se izraz:

$$P_{ei} = \frac{1}{1 + a_v m_v} \left\{ 1 - 0.5 \left[\Phi \left(\frac{\frac{T_{sr}}{m_v} - T_{sr}}{\sigma} \right) + 1 \right] \right\} \quad (11)$$

gde je $\Phi \left(\frac{\frac{T_{sr}}{m_v} - T_{sr}}{\sigma} \right)$ – tabelarni integral verovatnoće.

Radi jednostavnijeg proračuna primenjuju se aproksimacije krivih normalne raspodele:

$$P_{ei} = \frac{1}{1 + a_v m_v} \left[1 - \exp(-c m_v^k) \right], \quad (12)$$

Gde su c i k koeficijenti aproksimacije. Za raspon promena T_{prv} od 0 do T_{cp} ovi koeficijenti imaju sledeće vrednosti: $c = 0.7$ i $k = \frac{T_{cp}}{\sigma} - 1$.

Posle diferenciranja izraza (12) dobija se:

$$a_v + 0.7 k m_v^{k-1} (1 + a_v m_v) - a_v \exp(-0.7 m_v^k) = 0. \quad (13)$$

Kada se izračuna vrednost $m_{v_{opt}}$, može se odrediti optimalna vrednost periodičnosti preventivne regeneracije:

$$T_{prv_{opt}} = \frac{T_{sr}}{m_{v_{opt}}}. \quad (14)$$

Posle zamene vrednosti $m_{v_{opt}}$, u izrazu (12), dobija se jednačina za određivanje maksimalne efikasnosti korišćenja tehničkog sistema:

$$P_{ei_{max}} = \frac{1}{1 + a_v m_{v_{opt}}} \left\{ 1 - \exp \left[-0.7 m_{v_{opt}}^{\frac{T_{sr}}{\sigma} - 1} \right] \right\}. \quad (15)$$

Zavisnost $P_{ei} = f \left(m_v, a_v, \frac{T_{sr}}{\sigma} \right)$ omogućuje da se odrede optimalni uslovi primene preventivnog obnavljanja za neke posebne vrednosti parametara normalnog zakona $\frac{T_{sr}}{\sigma}$ i indeksa preventivne

norme $a_v = \frac{T_p}{T_{sr}}$.

4. ZAKLJUČAK

Pri izboru odgovarajućih tehnologija preventivnog održavanja tehničkih sistema veliki značaj imaju podaci dobijeni o dugoročnoj njegovoj eksploataciji. Tokom korišćenja tehničkog sistema analiziraju se sledeći faktori: neprekidno dugotrajno korišćenje, povremeno korišćenje sa dugim periodima mirovanja, stručnost korisnika i osoblja koje radi na održavanju, uticaj klimatskih uslova i dr. Bitan uticaj na izbor vrste preventivnog održavanja imaju i konstruktivno-tehničke karakteristike tehničkog sistema.

Pošto kod složenih tehničkih sistema proces habanja i proces starenja javlja se istovremeno, kao i kod najvećeg broja složenih tehničkih sistema, treba primenjivati kombinovanu preventivu. Pri tome se kod nekih delova preventivni radovi sprovede posle određenog broja časova, a kod drugih posle određenog vremeskog perioda. Organizacija kombinovane preventive, kod složenih tehničkih sistema, zavisi od uslova korišćenja i konstruktivno-tehničkih karakteristika samog tehničkog sistema.

Posle izbora sistema preventivnog održavanja tehničkog sistema moraju se utvrditi i njegove optimalne karakteristike (periodičnost i trajanje planiranih preventivnih mera) i napraviti plan sprovođenja postupaka preventivnog održavanja. Optimizacija karakteristika sistema preventivnog održavanjatehničkih sistema zavisi od niza eksploatacionih i ekonomskih zahteva.

Zahtevi koji se postavljaju pred sistemeima održavanja složenih tehničkih sistema su: obezbeđenje potrebnog nivoa rada bez otkaza, obezbeđenje zadate spremnosti tehničkog sistema koji zavisi od koeficijenta iskorišćenja, dozvoljeni ekonomski troškovi.

Polazeći od činjenice da je neophodno zadovoljenje predhodno navedenih uslova, potrebno je da se za svaki sistem održavanja tehničkog sistema sačini elaborat za periodičnost i trajanje sprovođenja postupaka preventivnog održavanja.

Pri određivanju optimalnog perioda primene preventivnih mera polazi se od obezbeđivanja maksimalne efikasnosti korišćenja tehničkog sistema. Produžetak rada između preventivnih mera skraćuje ukupno vreme zastoja zbog održavanja. U isto vreme pouzdanost složenih tehničkih sistema, koji se određuje kao verovatnoća pouzdanog rada u toku tog perioda, se smanjuje. Znači da se najpogodniji period između dve preventivne mere određuje iz uslova postizanja najveće pouzdanosti i gotovosti tehničkog sistema.

LITERATURA

- [1] B. Krstić, V. Lazić, R. Nikolić, V. Raičević, I. Krstić, V. Jovanović: "Optimal strategy for preventive maintenance of the motor vehicles clutch", Journal of the balkan tribological association", Vol.15, No 4, (2009), 611-619
- [2] V. Krstić, B. Krstić: Analysis of the reliability of the motor vehicle brakes bands and of the optimal strategy for preventive maintenance, International Congress Motor Vehicles&Motors 2010, str. 412-418
- [3] B. Krstić, V. Lazić, V. Krstić: Some views of future strategies of maintenance of motor vehicles, Tractors and power machines, Vol.15, No.1, 2010, p.42-47
- [4] B. Krstić, V. Krstić, I. Krstić: Determination of an Optimal Strategy for Maintaining Motor Vehicle Clutches Using Polycriterion Optimization, Scientific Technical Review, Vol. LVIII, No. 3-4, 2008
- [5] B. Krstić: Tehnička eksploatacija motornih vozila i motora, Mašinski fakultet u Kragujevcu, Kragujevac, 2009, str.488
- [5] B. Krstić: Eksploatacija motornih vozila i motora, osnovni univerzitetski udžbenik, Mašinski fakultet u Kragujevcu, Kragujevac, 1997., str.267



PARAMETERS OF DEGRADATION CHARACTERISTICS OF LUBRICATING OILS OBTAINED USING FT-IR SPECTROPHOTOMETRY

ANALIZA PARAMETARA DEGRADACIONIH KARAKTERISTIKA MAZIVIH ULJA DOBIJENIH UPOTREBOM FT-IR SPEKTROFOTOMETRIJE

Branko Despotović

Rafinerija ulja Modriča a.d., Ispitna laboratorija
Oil Refinery Modrica s.c., Testing Laboratory

Abstract

Lubricating oil in the engine performs its function in very aggressive environments. There shall be dispersed over a large work surface where exposed to very high temperatures and chemically reacts with the products from the combustion process. Processes occurring with oil must be continuously monitored to ensure optimum engine performance. Aggressive environment of the engine causes a chemical degradation during service time. In addition, the oil is exposed to internal and external sources of pollution. For these reasons must be set the parameters of chemical degradation as well as other contaminants that can cause unwanted changes in the characteristics of oil and mechanical failure of engine components.

Analysis of used oil using infrared spectrophotometry provides information on the oil and engine from which it is taken.

Analyses are performed by obtaining the spectrum of used oil and its comparison with the same spectrum of fresh oil. Depending on the type of engine oil, engine design and operating conditions provides different effects on the results of which should be carefully applied in interpreting the results. The results obtained from a series of samples were taken at timed intervals from the same engines give much greater diagnostic value than the one obtained from a single sample taken.

Izvod

Mazivo ulje u motoru vrši svoju funkciju u vrlo agresivnom okruženju. Tu biva raspršeno preko velike radne površine gdje je izloženo vrlo visokim temperaturama i hemijski reaguje sa produktima iz procesa sagorijevanja. Procesi koji se dešavaju sa uljem se moraju kontinuirano pratiti da bi se obezbijedio optimalan rad motora.

Agresivno okruženje motora uzrokuje hemijsku degradaciju tokom vremena eksploatacije. Pored toga, ulje je izloženo unutrašnjim i vanjskim izvorima onečišćenja. Iz tih razloga moraju se određivati parametri hemijske degradacije kao i ostala onečišćenja koji mogu uzrokovati neželjene promjene u karakteristikama ulja i kvarove mehaničkih komponenata motora.

Analiza rabljenog ulja primjenom infracrvene spektrofotometrije obezbjeđuje informacije o stanju samog ulja kao i motora iz koga je ono uzeto.

Analize se izvode dobijanjem spektra korištenog ulja i njegovim upoređivanjem sa spektrom istog tog svježeg ulja. U zavisnosti od vrste motornog ulja, konstrukcije motora i radnih uslova dobijaju se različiti efekti na rezultate ispitivanja, koje treba oprezno primijeniti pri tumačenju rezultata. Rezultati dobijeni iz serije uzoraka koji su uzimani u određenim vremenskim intervalima iz istog motora daju mnogo veću dijagnostičku vrijednost nego rezultati dobijeni od samo jednog uzetog uzorka.

Procesi degradacije ulja

IR analiza korištenog ulja

IR analiza korištenog ulja daje mnogo informacija o tome šta se dešava sa motorom tokom eksploatacije u relativno kratkom vremenskom periodu. IR analizom se dobijaju informacije koje imaju veću dijagnostičku vrijednost u odnosu na klasične metode ispitivanja. Za ovu analizu potrebne su manje količine uzoraka tako da je lakše izvoditi ispitivanja u serijama tokom perioda korištenja motornog ulja.

Da bi mogli koristiti informacije iz IR – spektra, potrebno je poznavati procese obuhvaćene degradacijom motornog ulja. Mazivo ulje u motoru se nalazi u vrlo teškim radnim uslovima, temperature su visoke, a samo ulje pokriva vrlo veliku površinu gdje je izloženo hemijski vrlo reaktivnim produktima procesa sagorijevanja. Pored toga, ulje je izloženo i raznim izvorima unutrašnje i spoljašnje kontaminacije.

Hemijska degradacija motornog ulja može biti definisana brojnim procesima:

Oksidacija

Pri povišenim temperaturama, ulje izloženo kiseoniku iz vazduha će oksidovati (hemijski vezati sa kiseonikom) i formirati različita jedinjenja. Većina ovih jedinjenja su karbonili (jedinjenja metala sa ugljenikom) koji sadržavaju jedinjenja ($C = O$) kao što su estri, ketoni i karboksilne kiseline. Neka od ovih jedinjenja se rastvaraju u ulju, ili ostaju suspendovana od strane dispergovanih aditiva u ulju. Karboksilne kiseline doprinose kiselosti ulja i umanjuju bazne rezerve ulja putem neutralizacije. "Umreženi" efekat produžene oksidacije je iz tog razloga hemijski, u ulju se stvaraju kiseline koje uzrokuju koroziju, dok u isto vrijeme dolazi do fizičkog povećanja viskoznosti. Povećanje viskoznosti nekad može biti prikriveno nekim drugim faktorima kao što je razblaženje gorivom.

Indeks oksidacije

Predstavlja mjeru do kojeg stepena je ulje oksidiralo, i dobar je pokazatelj degradacije ulja. Nagli porast oksidacije ukazuje na pregrijavanje motora ili na propadanje anti-oksidacionih aditiva u ulju zbog produženog intervala korištenja ulja.

Nitracija

Nitracija je rezultat reakcije uljnih komponenti sa oksidima azota (NO , NO_2 i N_2O_4), a koji su proizvodi oksidacije atmosferskog azota tokom procesa sagorijevanja. Pored toga što uzrokuju taložna zadebljanja, produkti nitracije su glavni uzroci nagomilavanja laka. Porast nitracionog indeksa ulja uzrokuje nekorektan odnos gorivo/vazduh ili nepravilno paljenje svjećica. Može se takođe odraziti na radne uslove, npr. povećanje opterećenja i sniženje radne temperature što uslovljava prodivavanje klipnih prstenova.

Indeks nitracije

Predstavlja mjeru nagomilavanja jedinjenja azota. Ova jedinjenja izazivaju ugušćenje ulja i stvaranje naslaga koje umanjuju podmazivanje. Nitracija je uzrokovana nepravilnim odnosom gorivo/vazduh, nepravilnim vremenom paljenja svjećica, visokim opterećenjem, niskom radnom temperaturom i prodivavanjem klipnih prstenova.

Sulfatacija

Jedinjenja sumpora se nalaze u sirovoj nafti, a mogu se koristiti i kao aditivi u mazivim uljima da bi se postigle određene željene osobine. Sulfatni produkti kao što su SO_2 i SO_3 se formiraju oksidacijom ovih jedinjenja koja sadrže sumpor. Tokom vremena ovi produkti prelaze u uljni sistem i talože se oko klipnih prstenova što dovodi do prodivavanja. Produkti sumpora povećavaju nastajanje laka i taloga i uopšteno degradiraju ulje. Oni takođe reaguju sa vodom nastalom pri sagorijevanju gradeći jake neorganske kiseline kao što je H_2SO_4 . Ove kiseline se neutrališu, a zbog toga umanjuju bazne rezerve dodanih paketa aditiva u ulje. Mjerenjem ovih jedinjenja dobijaju se dodatne informacije o stanju motora i oštećenjima klipnih prstenova.

Indeks sulfatacije

Predstavlja mjeru nastalih sumpornih kiselina u ulju. Nagli porast indeksa sulfatacije može biti zbog propadanja uljnih aditiva, slabog sagorijevanja ili pothlađivanja motora.

Kidanje estara

Sintetička maziva ulja uobičajeno sadrže dosta sintetičkih poli-ol estara. Ovi estri su osjetljivi na lomljenje (kidanje) u prisustvu vode i kiselina (hidroliza). Kidanju estara doprinosi kiselost (stvorene kiseline) ulja što može rezultovati formiranjem kristala baznih poli-ola, dovodeći do začepljenja filtera. Lom estara može indicirati prisustvo vode nastale kondenzacijom uzrokovane niskom radnom koncentracijom ili prodorom rashladne tečnosti u sistem podmazivanja.

Trošenje antihabajućih aditiva

Aditivi protiv habanja koji se najčešće koriste su cink-dialkil ili di-aril ditiofosfati (ZDDP). Ovi aditivi se troše tokom "normalnog životnog vijeka" ulja za podmazivanje. Potrošnja antihabajućih aditiva je ubrzana u prisustvu vode. Brzi gubitak antihabajućih aditiva može inicirati preveliko radno opterećenje ili onečišćenje vodom iz rashladne tečnosti.

Unutrašnja kontaminacija – Čađ

Uvijek kada dolazi do sagorijevanja prebogatog smješe gorivo/vazduh dolazi do formiranja čestica čađi. Zbog toga je uobičajeno da povećanje sadržaja čađi ukazuje na probleme u sagorijevanju, ili da je istekao period zamjene ulja. Problem nagomilavanja čestica čađi u ulju je u promjeni viskoziteta i prijevremeno začepljanje filtera i uljnih kanala.

Indeks čađi

Predstavlja mjeru nivoa djelimično sagorjelih čestica goriva (čađi) u ulju. Odnos kod kojeg se čađ taloži u ulju zavisi od konstrukcije motora i radnih uslova. Povećanje indeksa čađi ukazuje na slabo sagorijevanje ili na zaprljanost uljnog filtera.

Sadržaj čađi se pored ove tehnike određuje i termo-gravimetrijskom analizom – TGA, pri čemu se mjeri zaostali "ne-isparljivi" dio nakon zagrijavanja do visokih temperatura. TGA je mnogo tačnija analiza, ali uzima mnogo više vremena od IR-analize. Rezultati dobijeni mjerenjem po IR metodi su mnogo više "rasuti" kako su i distribuisane čestice čađi.

Spoljašnja kontaminacija

Glavni kontaminanti u ovoj kategoriji su nesagorjelo gorivo, rashladna tečnost i prljavština. Ovi kontaminanti rezultati su nekvalitetnog goriva, rashladne tečnosti i zaprljanosti zračnih filtera. Bitno je da se oni uoče prije nego što dođe do havarije i zaribavanja motora.

Voda i glikol

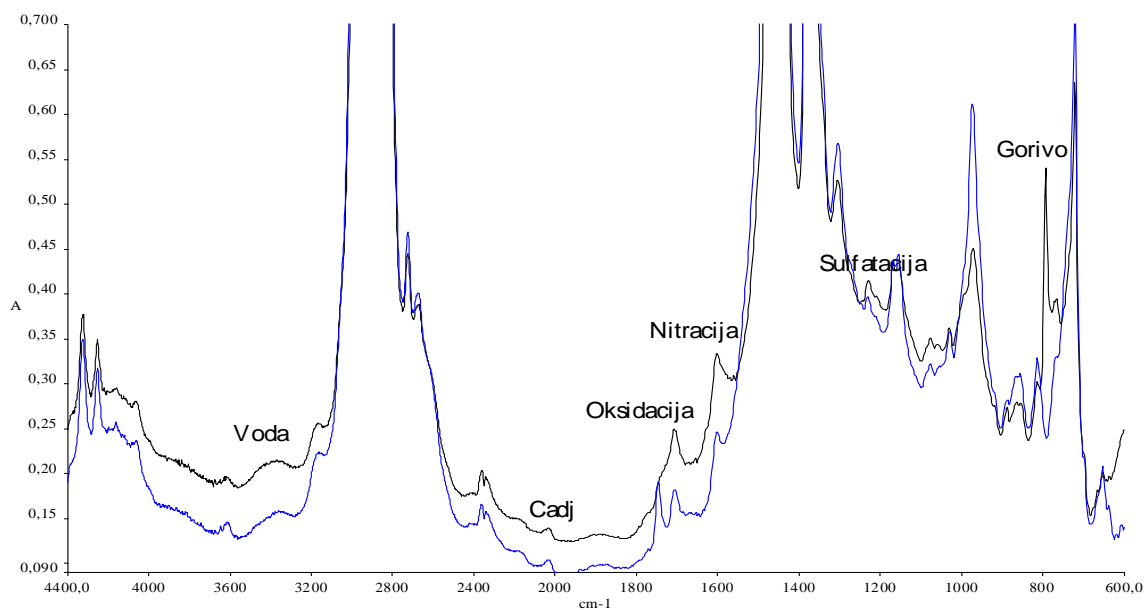
IR analizom voda i glikol se mogu detektovati i pri vrlo malim količinama. Prisustvo glikola i vode ili samog glikola ukazuje na curenje rashladne tečnosti. Prisustvo same vode ne mora nužno ukazivati na probleme sa rashladnom tečnošću, već ona može biti u tragovima kao posledica kondenzacije, ako je uzorak ulja uzet iz hladnog motora.

Nesagorjelo gorivo

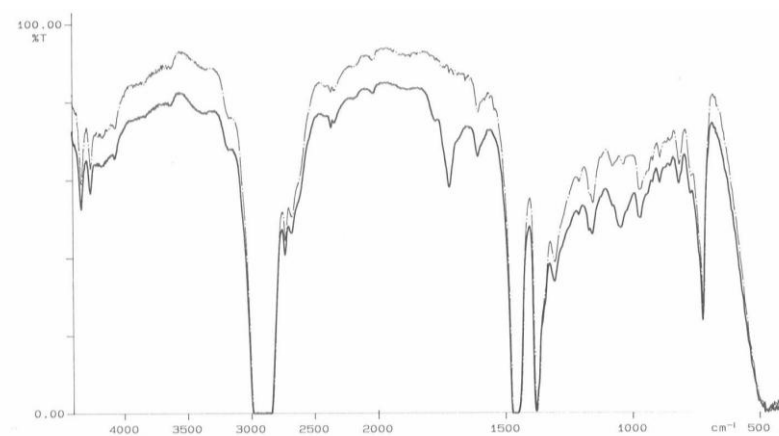
Izmjerena vrijednost nesagorjelog goriva ne zavisi samo od nivoa onečišćenja gorivom, već takođe od prisutnih aromatskih ugljovodonika sadržanih u gorivu. Njihova količina se mijenja po mjestu i sezoni, tako da je potrebno raditi kalibraciju sa gorivom koje je korišteno. Sadržaj goriva se može određivati i preko tačke paljenja čime se mjere samo isparljive komponente u gorivu. IR metodom se mjere i neisparljive komponente goriva koje su nakupljene tokom vremena. Iz ovog razloga, vrijednost dobijena ovom tehnikom nije u direktnoj korelaciji sa tačkom paljenja. Prisustvo goriva ukazuje na slabo sagorijevanje usled nepravilnog odnosa gorivo/vazduh, zapušten vazdušni filter ili na probleme pri paljenju (startovanju motora). Takođe, uzrok može biti i produžen period izmjene ulja.

Tabela 1. Parametri degradacije motornog ulja

Parametar	Spektralno područje (Spectral region)	Mjerna jedinica (Measurement unit)
Čad - (soot)	3800 and 1980 cm^{-1}	Abs/cm
Hidroksid - (hydroxide)	3650 – 3150 cm^{-1}	Abs/cm %H ₂ O
Glikol - (glicol)	1140 – 1000 cm^{-1}	%
Produkti oksidacije - oxidation (mineral oil)	1720 cm^{-1}	Abs/cm
Nitrati - NO _x / carbolic (mineral oil)	1650 – 1538 cm^{-1}	Abs/cm
Nitrati - NO _x	1630 cm^{-1}	Abs/cm
Produkti oksidacije - oxidation / sulphate	1150 cm^{-1}	Abs/cm
Antihabajući aditivi - antiwear (mineral oil)	700 – 640 cm^{-1}	- Abs/cm
Antihabajući aditivi - antiwear (synthetic oil)	1000 – 930 cm^{-1}	- Abs/cm
Sulfati - sulphate	640 – 590 cm^{-1}	Abs/cm
Onečišćenje dizel gorivom - impurity with diesel	820 – 800 cm^{-1}	Abs/cm
Onečišćenje benzinom - impurity with gasoline	780 – 760 cm^{-1}	Abs/cm
Kidanje estara - esters (synthetic oil)	3720 - 3590 cm^{-1}	Abs/cm



Slika 1. Spektri svježeg i korištenog motornog ulja

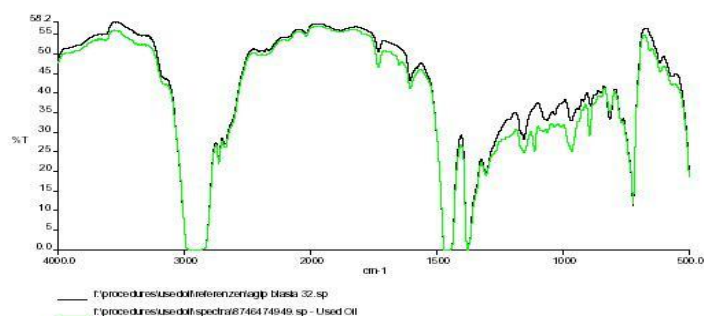


Slika 2. Uzorak ulja prije i posle oksidacije

Used Oil Analysis

Oil Type:	Synth. Oil
Sample Spectrum: 8746474949.sp	Reference Spectrum: Agip Blasia 32.sp
Sample Description:	Used Oil
Operator:	
Date:	12.04.2005
Cell Pathlength:	0.1 mm

Soot DIN (4000cm ⁻¹):	0.0117	%
Soot DIN (1970cm ⁻¹):	0.0105	%
Hydroxy (3400cm ⁻¹):	0	Abs/cm
Hydroxy as Water:	0	%
Glycol (1080 a. 1040cm ⁻¹):	0	%
Oxidation (1720 cm ⁻¹):	1.5420	Abs/cm
NOx/Oxidation (1640cm ⁻¹):	0	Abs/cm
Oxidation/Sulfat (1150 cm ⁻¹):	5.2010	Abs/cm
Nitration (1630cm ⁻¹):	0	Abs/cm
AntiWear (680cm ⁻¹):	0	Abs/cm
Sulfate (620cm ⁻¹):	0	Abs/cm
Diesel (810cm ⁻¹):	0	Abs/cm
Gasoline (730cm ⁻¹):	0	Abs/cm
Ester Break down (3720-3590cm ⁻¹):	0	Abs/cm



Slika 1. Primjer izvještaja o ispitivanju FTIR spektrofotometra

Rabljeno ulje je kompleksna smjesa velikog broja različitih hemijskih sastojaka sadržanih u svježem (baznom) ulju, dodatih aditiva, produkata degradacije ulja i raznih onečišćivača. IR-spektar rabljenog ulja u suštini predstavlja sumu spektara svih njegovih sastojaka i sadrži veliki broj djelimično ispreklapanih spektralnih traka (pikova) koje je vrlo teško ili nemoguće razdvojiti.

II International Congress "Engineering, Ecology and Materials in the Processing Industry"
II Međunarodni Kongres "Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji"

Infrared Used Oil Analysis

Date	Filename	Sample Description	Oil Type	Reference Oil	Method Diesel	Method Gasoline	Soot 4000 DIN (%)	Soot 1970 DIN (%)	Hydroxy (Abs/cm)	Water (%)	Glycol (%)	Oxidation DIN (Abs/cm)	NOx/Oxid. (Abs/cm)	Oxid./Sulfat (Abs/cm)	Nitration DIN (Abs/cm)	Antiwear (Abs/cm)	Sulfate (Abs/cm)	Diesel (ppm)	Gasoline (ppm)	Ester Breakdown (Abs/cm)
11/2/07	A351-07.SP	Z1-366/07	Mineral Oil	HVL-32 S-33 M1-1129-06.SP	DIESEL.UQM		0.029	0.054	0.000	0.000	0.000	0.000	6.818	1.033	0.000	0.000	0.000	19.012		
11/2/07	A352-07.SP	Z1-367/07	Mineral Oil	HVL-32 S-33 M1-1129-06.SP	DIESEL.UQM		0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	6.219	0.000	0.000	0.000	0.000	19.892		
11/2/07	A357-07.SP	Z1-372/07	Mineral Oil	HVL-32 S-33 M1-1129-06.SP	DIESEL.UQM		0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.898	0.000	0.000	0.000	0.000	13.073		
11/2/07	A358-07.SP	Z1-373/07	Mineral Oil	HVL-32 S-33 M1-1129-06.SP	DIESEL.UQM		0.031	0.051	0.000	0.000	0.000	0.000	2.827	0.000	0.000	0.000	0.000	12.657		
11/2/07	A361-07.SP	Z1-376/07	Mineral Oil	HVL-32 S-33 M1-1129-06.SP	DIESEL.UQM		0.026	0.042	0.000	0.000	0.000	0.000	4.750	0.000	0.000	0.000	0.000	14.186		
11/2/07	A362-07.SP	Z1-377/07	Mineral Oil	HVL-32 S-33 M1-1129-06.SP	DIESEL.UQM		0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.678	0.000	0.000	0.000	0.000	20.655		
11/2/07	A363-07.SP	Z1-378/07	Mineral Oil	HVL-32 S-33 M1-1129-06.SP	DIESEL.UQM		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	6.910	1.299	0.000	0.000	0.000	19.663		
11/2/07	A372-07.SP	Z1-387/07	Mineral Oil	HVL-32 S-33 M1-1129-06.SP	DIESEL.UQM		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	6.299	0.000	0.000	0.000	0.000	18.587		

Zaključak

- Mazivo ulje u motoru vrši svoju funkciju u vrlo agresivnom okruženju,
- Procesi koji se dešavaju sa uljem se moraju kontinuirano pratiti da bi se obezbijedio optimalan rad motora,
- Agresivno okruženje motora uzrokuje hemijsku degradaciju tokom vremena eksploatacije,
- Analiza rabljenog ulja primjenom infracrvene spektrofotometrije obezbjeđuje informacije o stanju samog ulja kao i motora iz koga je ono uzeto,
- U zavisnosti od vrste motornog ulja, konstrukcije motora i radnih uslova dobijaju se različiti efekti na rezultate ispitivanja, koje treba oprezno primijeniti pri tumačenju rezultata.
- Procesi degradacije koji se mogu pratiti primjenom infracrvene spektrofotometrije su: Oksidacija, nitracija, sulfatacija, kidanje estarskih veza, trošenje antihabajućih aditiva, stvaranje čađi, kontaminacija spoljnim nečistoćama, prodor vode i goriva.

Reference

1. Miller, R.G.J., B.C. Stace: Laboratorijske metode u infracrvenoj spektroskopiji, Heyden & Son Ltd., (1972).
2. Mišović, J., Ast T.: Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, (1981).
3. Arsić, S.: Tehnologija i ispitivanje maziva, Maziva i podmazivanje, JUGOMA Zagreb, (1986).
4. Avram, M., Mateescu Gh.: Infracrvena Spektroskopija, Wiley Interscience New York, (1970).
5. Marjanović, N., Krstić B.: Instrumentalne metode u biološkim ispitivanjima Tehnološki i prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, (1998).
6. Marjanović, N.: Instrumentalne metode analiza Tehnološki fakultet, Banja Luka, (2001).
7. Szymanski, H.: Interpretacija infracrvenih spektara – volume 1, 2, 3 Plenum press data division New York, (1967).
8. Silverstein, R., Bassler C., Morrill T.: Spektrometrijska identifikacija organskih jedinjenja, John Wiley & Sons, Inc. New York, London, Sydney, Toronto, (1974).
9. Pouchert, C.: The Aldrich library of infrared spectra, Aldrich chemical company Milwaukee – Wisconsin, (1981).
10. Dong, F. R. van de Voort, V. Yaylayan, A. A. Ismail, Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers, (2001), 24-30.



**INDIRECT AAS DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN STEEL,
BY MEASURING CONCENTRATIONS OF BISMUTH AND MOLYBDENUM IN THE
BISMUTH PHOSPHOMOLYBDATE COMPLEX**

**ODREĐIVANJE FOSFORA U ČELIKU, INDIREKTNO, MJERENJEM
KONCENTRACIJE BIZMUTA ODNOSNO MOLIBDENA U BIZMUT
FOSFOMOLIBDATNOM KOMPLEKSU METODOM AAS**

Mustafa Memić, Ranka Lučić

University of Sarajevo, Faculty of Sciences
Univerzitet u Sarajevu, Prirodno-matematički fakultet
m_memic@yahoo.com; ranka.lucic@hotmail.com;

Abstract

Beside the useful elements in steel, there are harmful elements in larger or smaller quantities such as phosphorus. Toughness of steel is practically falling to zero at a phosphorous content of 0,2 % and more at low temperatures. For these reasons, knowledge of the content of phosphorus in steel is of great importance. Phosphorus in steels is usually determined spectrophotometrically as phosphomolybdate in a reduced or unreduced form. Although widely used, this method has disadvantages, so there are attempts to find new methods for the determination of phosphorus in steel. AAS can be a good solution, however, the direct method can not be applied to the determination of phosphorus, due to the resonant lines at wavelengths: 177,5; 178,3 i 178,8 nm. In this work, an indirect method for determination of phosphorous by AAS has been developed, based on formation of the bismuth phosphomolybdate complex and its extraction with methyl isobutyl ketone. Bismuth and molybdenum forms a stable complex with phosphorous in a well known stoichiometric ratio and the content of phosphorous is determined indirectly by measuring the content of bismuth and molybdenum by AAS method.

Key words: steel, phosphorus, bismuth-phosphomolybdate complex, AAS

Izvod

Pored korisnih elemenata, u čeliku se u većim ili manjim količinama nalaze i štetni elementi kakav je fosfor. Pri sadržaju fosfora od 0,2 % i više na niskim temperaturama žilavost čelika praktično pada na nulu. Iz tih razloga poznavanje sadržaja fosfora u čeliku je od izuzetne važnosti. Fosfor u čelicima se najčešće određuje spektrofotometrijski kao fosfomolibdat u redukovanom ili neredukovanom obliku. Iako se često koristi, ova metoda ima svojih nedostataka, tako da se nastoje naći nove metode za određivanje fosfora u čeliku. AAS se nameće kao dobro rješenje, međutim, direktna metoda ne može biti primjenjena za određivanje fosfora zbog rezonantnih linija na talasnim dužinama: 177,5; 178,3 i 178,8 nm. U ovom radu, za određivanje fosfora razvijena je indirektna metoda-AAS, bazirana na formiranju bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa i njegovoj ekstrakciji sa metil-izobutil ketonom. Bizmut i molibden grade stabilan kompleks sa fosforom u poznatom stehiometrijskom odnosu, tako da je fosfor određivan indirektno preko bizmuta, odnosno molibdena primjenom AAS-tehnike.

Ključne riječi: čelik, fosfor, bizmut-fosfomolibdatni kompleks, AAS

1. UVOD

Čelik kao legura željeza i ugljenika, osim ova dva elementa sadrži i druge elemente, kao što su: silicijum, fosfor, volfram, vanadijum, hrom, nikl, molibden, mangan, titan. Sadržaj nekih elemenata (mangana, bakra i silicijuma) namjerno se povećava na kraju proizvodnog procesa dok je sadržaj fosfora, sumpora, kiseonika i azota u čeliku štetan i nepoželjan pa se u toku procesa proizvodnje čelika nastoji smanjiti što je više moguće. Fosfor u količinama u kojima se nalazi u čeliku neznatno povećava čvrstoću, a znatno može da smanji istezanje, obradljivost hladnom deformacijom i posebno žilavost. Pri sadržaju fosfora od 0,2 % i na niskim temperaturama žilavost čelika praktično pada na nulu.

Zbog sposobnosti da povećava krtost, fosfor pogoduje mehaničkoj obradi mekih čelika. Iako čelici sa većim sadržajem fosfora pokazuju veću sposobnost isticanja i bolje ispunjavaju kalupe, pri toploj obradi kovanjem i valjanjem pokazuju sklonost pucanju tako da veći sadržaj fosfora nije poželjan [1].

Prema sadržaju fosfora i sumpora i prema čistoći čelici se klasifikuju:

- obični čelik (P i S max. po 0.060 %)
- kvalitetni čelik (P i S max. po 0,045 %)
- plemeniti čelik (P i S max. po 0,035 % ili 0,030 %) [2].

Fosfor u uzorcima se ne određuje direktno atomskom apsorpcionom spektroskopijom zbog bliskih rezonantnih linija fosfora koje se nalaze u UV području na talasnim dužinama 177,5; 178,3 i 178,8 nm gdje postoje brojne interferencije. Za određivanje fosfora moguće je primijeniti indirektnu metodu atomske apsorpcione spektroskopije koja se zasniva na formiranju tercijarnog bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa, njegovoj ekstrakciji sa izo-butilmetilketonom i mjerenju bizmuta odnosno molibdena u organskoj fazi. [3], [4], [5].

Metoda je modifikacija metode bazirane na formiranju antimonilfosfomolibdata i određivanju antimona atomskom-apsorpcionom spektroskopijom. Ekstrakcija bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa se izvodi sa metil – izobutil ketonom. Metoda je primjenjiva za različite vrste čelika i željezo. Većina elemenata koji ulaze u sastav čelika ne uzrokuje interferencije. Nikl ne uzrokuje interferencije čak i kada je prisutan u količini do 400 puta većoj nego fosfor, titan ne interferira ako se tretira sa velikim količinama askorbinske kiseline. Niobijum i tantal se lako uklanjaju (ako su prisutni) perhloratnom kiselinom. Antimon interferira stvaranjem kompleksa antimonilfosfomolibdata, ali ovo ne predstavlja praktičan problem jer antimon nije nađen u čeliku [3]. Indirektna AAS metoda određivanja fosfora se zasniva na mjerenju apsorbanace molibdena ili bizmuta, te određivanju koncentracije navedenih elemenata u čeliku.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za određivanje sadržaja fosfora u čeliku, analizirano je 6 uzoraka čelika koji su uzeti iz fabrike „FAMOS“ Istočno Sarajevo. Uzorci čelika su: Č. 4230, Č. 1530, Č. 3840, Č. 4320, Č. 4150, Č. 4134.

Kao slijepa proba je korišteno željezo za redukciju, proizvođač „Kemika“ Zagreb, stepen čistoće p.a. Uzorci su analizirani indirektnom metodom atomske apsorpcione spektroskopije, pomoću spektrometra „AA240FS Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, Varian“. Radi poređenja rezulta fosfor u uzorcima čelika je određivan metodom UV/VIS spektrometrije za šta je korišten instrument „Spectrophotometer UV/VIS Carry 50, Varian“.

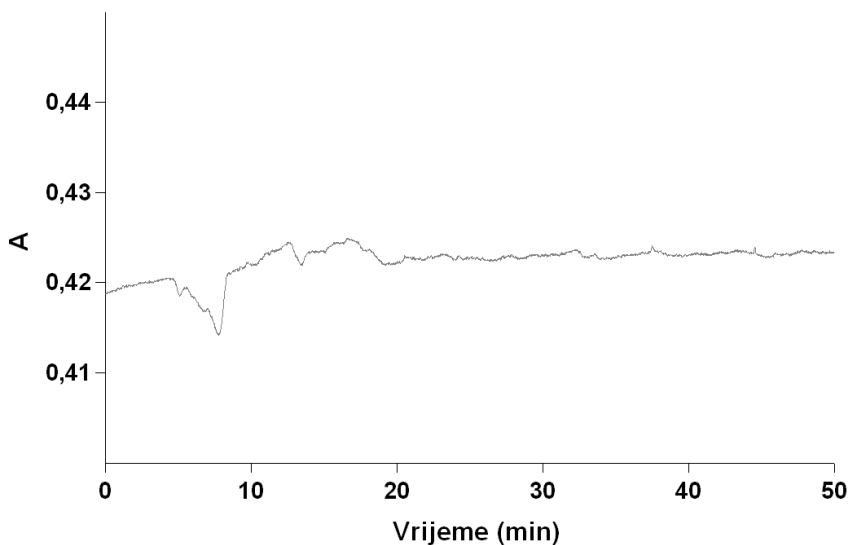
Svi uzorci i slijepa proba su prije rastvaranja odmašćeni potapanjem u aceton i osušeni na vazduhu. Rastvaranje je izvedeno sa smjesom koncentrovane nitratne i koncentrovane hloridne kiseline uz zagrijavanje i uparavanje do vlažnog ostatka. Ohlađenim uzorcima su dodate

koncentrovana nitratna kiselina i hidrobromidna kiselina i zagrijavanje je nastavljeno do potpunog izdvajanja crvenih para broma. Nakon ponovnog hlađenja uzoraka zagrijavanje je nastavljeno uz dodatak koncentrovane perhloratne kiseline do pojave gustih bijelih para čime je proces rastvaranja završen. Uzorci su ohlađeni, dodata je redestilovana voda i preneseni su u odmjerne sudove od 250 cm³ uz filtriranje po potrebi [6]. Prije samog određivanja fosfora u čeliku metodom indirektna atomske apsorpcione spektroskopije-plamena tehnika, provjereni su neki eksperimentalni uslovi koji su navedeni u literaturi [3] kao najoptimalniji za formiranje bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa. Potvrđeni su navodi iz literature da je za podešavanje kiselosti rastvora najoptimalnije koristiti perhloratnu kiselinu, čija koncentracija u rastvoru treba da bude 0,25 mol dm⁻³. Najjednostavnije i veoma efikasno sredstvo za redukciju je askorbinska kiselina 10 %.

Provjera brzine formiranja i vremena stabilizacije bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa

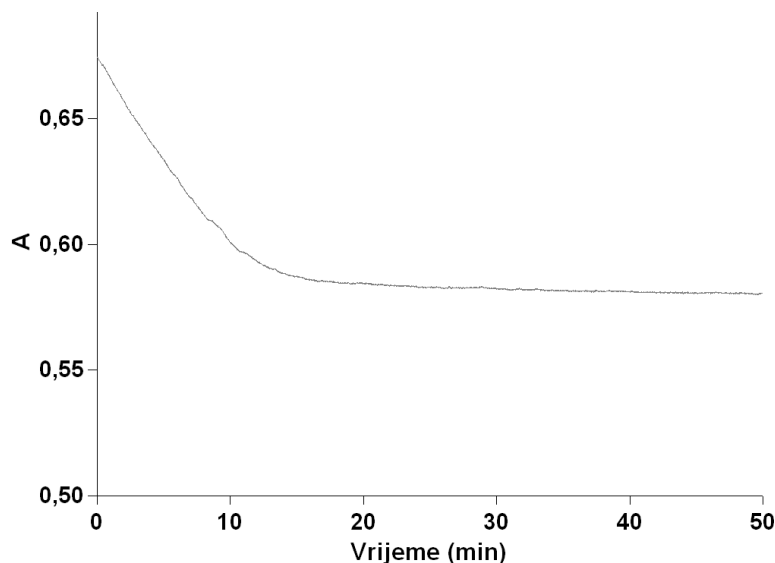
Prije nego se pristupilo određivanju fosfora u čeliku, ne oslanjajući se na literaturne podatke provjerena je brzina formiranja BiPMo kompleksa i vrijeme njegove stabilnosti u vodenom rastvoru, kako bi se mogao procijeniti period u kojem nastali kompleks treba ekstrahovati sa organskim rastvaračem. Kinetika vodenog rastvora bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa (BiPMo) je snimana na talasnoj dužini 720 nm 50 minuta.

Sa slike 1 se jasno vidi da je kompleks formiran i postaje stabilan 20 minuta nakon pripreme rastvora. Takođe je vidljivo da nema promjena u stabilnosti nagrađenog kompleksa narednih 30 minuta, što je sasvim dovoljno da se izvrši ekstrakcija istog i snimanje apsorbance radi određivanja sadržaja fosfora spektrofotometrijski u UV/VIS području iz vodenog rastvora.



Slika 1. Kinetika vodenog rastvora bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa

Kinetika ekstrahovanog rastvora izo-butilmetilketona je takođe snimana, 50 minuta na talasnoj dužini 670 nm. Razlog praćenja kinetike u ovom slučaju jeste, provjera vremena kada je kompleks najstabilniji u organskom rastvaraču i koje je to vrijeme u kome treba izvršiti mjerenja. Kako se sa slike 2 vidi prvih petnaestak minuta dolazi do značajnog pada apsorbance. Nakon toga narednih 35 minuta nema značajnijih promjena vrijednosti apsorbance analiziranog rastvora tako da se nakon ekstrakcije BiPMo kompleksa izo-butilmetil ketonom uzorci mogu analizirati spektrofotometrijski poslije stajanja 15 minuta. Period od 35 minuta nakon toga nije konačan, ali je dovoljan za analizu velikog broja uzoraka.



Slika 2. Kinetika bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa ekstrahovanog sa izo-butilmetilketonom

Pripremanje uzoraka i standarda za analizu fosfora u čeliku

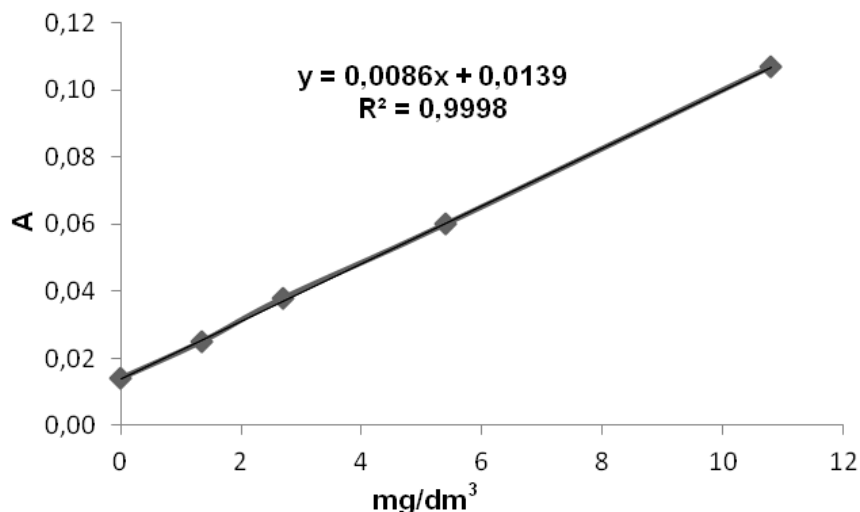
Nakon provjere i izbora najoptimalnijih uslova za formiranje i stabilnost BiPMo kompleksa pripremljeni su uzorci za analizu. Uzorci su tretirani sa 10 % rastvorom askorbinske kiseline, zagrijani do ključanja, ohlađeni, a zatim je dodat rastvor $0,12 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum molibdata, rastvor bizmuta $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ i 10 % rastvor askorbinske kiseline. Nakon 30 minuta koliko je potrebno za redukciju uzorci su ekstrahovani sa izo-butilmetil ketonom i ostavljeni 15 minuta da se kompleks stabilizuje. Isti postupak je proveden i sa standardnim rastvorima u kojima je koncentracija fosfora 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 2,0 mg dm^{-3} . Zbog interferencija koje se javljaju u plamenu ako se kao rastvarač koristi organska supstanca (prije svega dobija se visoka vrijednost apsorbance), pripremljeni standardi i uzorci su nakon ekstrakcije sa izo-butilmetil ketonom uparavani na umjerenoj temperaturi i uz minimalan dodatak koncentrovane nitratne kiseline i 30 % hidrogen peroksida, do potpunog razaranja organske faze. Uzorci su upareni do vlažnog ostatka, a zatim uz minimalan dodatak nitratne kiseline 1:4 prenijeti u odmjerne sudove od 25 cm^3 i dopunjeni do marke. Ovako pripremljeni vodeni rastvori uzoraka su analizirani na sadržaj bizmuta i molibdena tehnikom atomske apsorpcione spektrometrije plamena tehnika uz korištenje slijepe probe i standarda sa kojima je provedena ista procedura. Slijepa proba je bila čisto željezo za koju se podrazumijeva da ne sadrži fosfor. Bizmut je određivan uz vazduh-acetilenski plamen, a molibden uz azot-suboksid – acetilenski plamen. Radi poređenja rezultata pripremljena je ista serija standarda fosfora i uzoraka čelika, koji su tretirani na isti način do formiranja BiPMo kompleksa koji je ekstrahovan sa izo-butilmetil ketonom. Nakon 15 minuta potrebnih za stabilizaciju kompleksa, sadržaj fosfora u uzorcima je određivan metodom UV/VIS spektrometrije na 670 nm.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Prije određivanja bizmuta, odnosno molibdena iz uzoraka čelika, metoda AAS je testirana sa standardnim vodenim rastvorima ovih metala, pri čemu su dobijene odlične kalibracione krive sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0,990$ za bizmut i $R^2 = 0,999$ za molibden kada su korišteni standardni rastvori koncentracije $C = 10, 20, 30 \text{ mg dm}^{-3}$ za ove metale.

Kako je metodom AAS, umjesto fosfora, u uzorcima čelika određivan bizmut, odnosno molibden, koncentracije bizmuta odnosno molibdena vezanog za fosfor u BiPMo kompleksu preračunate su na osnovu poznatog stehiometrijskog (molskog) odnosa ovih metala i fosfora koji ostvaruju u bizmut-fosfomolibdatnom kompleksu.

S obzirom da je odnos Bi prema P, 1:1 preračunavanjem se došlo do sljedećih koncentracija bizmuta u standardnim rastvorima: $C = 1,35; 2,70; 5,39; 10,80 \text{ mg dm}^{-3}$. Na isti način se došlo do koncentracija molibdena u standardnim rastvorim uzimajući u obzir odnos $P:Mo=1:18$ u bizmut-fosfomolibdatnom kompleksu.



Slika 3. Kalibraciona kriva tretiranih standardnih rastvora Bi^{3+} čije su koncentracije: $C = 0; 1,35; 2,70; 5,39; 10,80 \text{ mg/dm}^3$

Koncentracije molibdena u standardnim rastvorima bile su: $C = 1,12; 2,23; 4,45; 8,92 \text{ mg dm}^{-3}$. Snimljene su kalibracione krive ovako pripremljenih standarda i u odnosu na njih mjerena je apsorbanca bizmuta odnosno molibdena u uzorcima čelika.

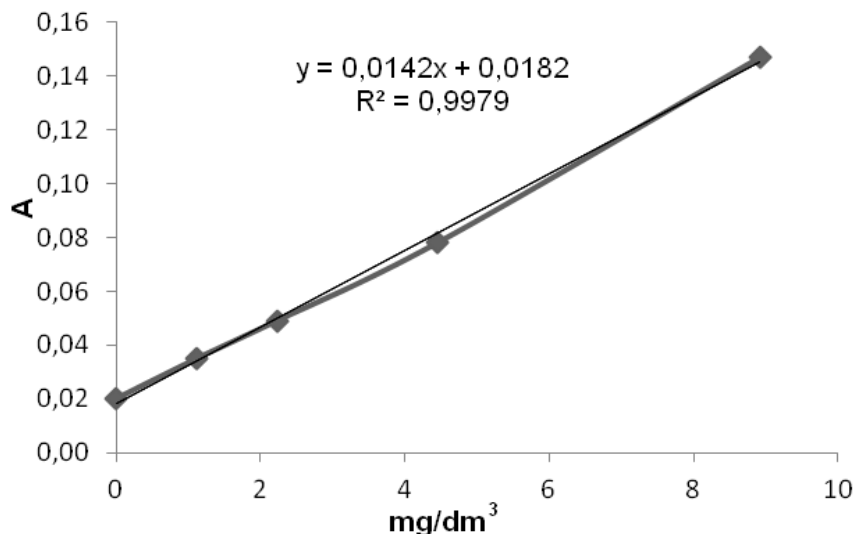
Kalibraciona kriva na slici 3 predstavlja apsorbanca u funkciji koncentracije standardnih rastvora bizmuta dobijenih nakon provedenog kompletnog tretmana standarda fosfora kao i uzoraka čelika.

Tabela 1. Srednje vrijednosti mase bizmuta, masenog udjela fosfora u uzorcima čelika i vrijednosti standardne devijacije dobijeni od tri paralelke metodom AAS, mjerenjem signala bizmuta

Uzorak	$m_{sr.}(Bi) \cdot 10^{-3} (g)$	$ST.DEV. \cdot 10^{-3} (g)$	% P
Č. 4230	1,12	1,01	0,016
Č. 1530	1,41	0,53	0,021
Č. 3840	1,31	0,29	0,019
Č. 4320	1,98	0,35	0,029
Č. 4150	2,40	0,63	0,035
Č. 4134	1,33	0,57	0,020

Kako je vidljivo iz odsječka krive na ordinati, matriks značajno doprinosi apsorpciji. Iz podataka o vrijednostima apsorbanca uzoraka i jednačine pravca izračunata je koncentracija bizmuta u uzorcima. Srednje vrijednosti masenog udjela fosfora u šest uzoraka čelika dobijeni indirektnom metodom AAS od tri paralelna određivanja istih uzoraka, mase bizmuta i standardne devijacije koje se odnose na vrijednosti masa bizmuta date su u tabeli 1.

Na slici 4 je prikazana kalibraciona kriva koja predstavlja apsorbancu u funkciji koncentracije standardnih rastvora molibdena dobijenih nakon provedenog kompletnog tretmana standarda fosfora.



Slika 4. Kalibraciona kriva tretiranih standardnih rastvora Mo^{6+} čije su koncentracije:
 $C = 0; 1,12; 2,23; 4,45; 8,92 \text{ mg/dm}^3$

Srednje vrijednosti masenog udjela fosfora u šest uzoraka čelika dobijeni indirektnom metodom AAS od tri paralelna određivanja istih uzoraka, mase molibdena i standardne devijacije koje se odnose na vrijednosti masa molibdena date su u tabeli 2.

Tabela 2. Srednje vrijednosti mase molibdena u uzorcima čelika i vrijednosti standardne devijacije dobijene od tri paralelke metodom AAS, mjerenjem signala molibdena

Uzorak	$m_{sr.}(Mo) \cdot 10^{-2} (g)$	ST.DEV. $\cdot 10^{-2} (g)$	% P
Č. 4230	1,15	1,05	0,036
Č. 1530	1,55	0,95	0,028
Č. 3840	2,33	1,55	0,042
Č. 4320	2,45	1,58	0,044
Č. 4150	4,41	2,43	0,079
Č. 4134	2,41	1,11	0,043

Analizirajući tabele 1 i 2 može se uočiti da najveći maseni udio fosfora ima uzorak čelika Č.4150 koji po deklaraciji sadrži 12 % hroma. Saržaj hroma u ostalim uzorcima je ispod 1,2 %. Vrijednosti udjela fosfora dobijene mjerenjem signala molibdena su oko dva puta veće od vrijednosti dobijenih mjerenjem signala bizmuta što je vidljivo kako iz tabela 1 i 2 tako i sa slike 5.

Jedan od uzroka za to bi mogle biti niske vrijednosti molibdena u uzorcima u odnosu na koncentracije u standardnim rastvorima što uz odgovarajuće interferencije dovodi do povećanog signala za molibden. Drugi, mogući uzrok povećanih rezultata, mogao bi se tražiti u odnosu fosfora i molibdena u nagrađenom kompleksu. Iako literaturni podaci govore da je odnos

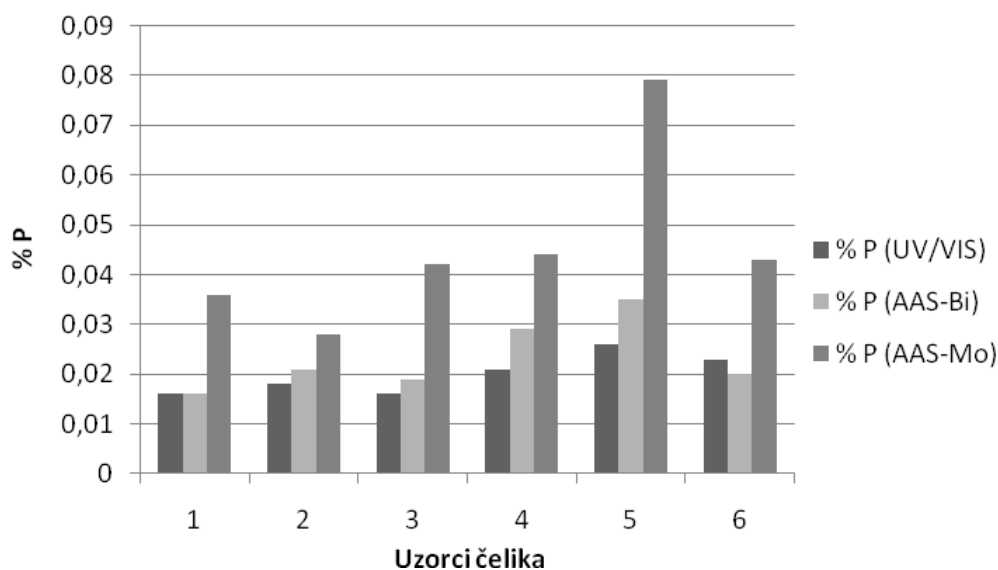
P:Mo=1:18 postoji mogućnost da je taj odnos i drugačiji.

Vrijednosti masenog udjela fosfora u šest uzoraka čelika dobijene metodom molekulske UV/VIS spektrofotometrije, koja je korištena kao metoda za poređenje, kao i standardne devijacije dobijene od tri paralelke date su u tabeli 3.

Tabela 3. Srednje vrijednosti mase, masenog udjela fosfora u uzorcima čelika i vrijednosti standardne devijacije dobijeni od tri paralelke metodom UV/VIS spektrofotometrije

Uzorak	$m(P) \cdot 10^{-4}$	$ST.DEV. \cdot 10^{-5} (g)$	% P u uzorku
Č. 4230	1,13	1,65	0,016
Č. 1530	1,89	1,63	0,018
Č. 3840	1,60	1,67	0,016
Č. 4320	2,05	1,63	0,021
Č. 4150	2,56	2,76	0,026
Č. 4134	2,31	0,87	0,023

Ovi rezultati se izuzetno dobro slažu sa rezultatima dobivenim indirektnom AAS metodom preko signala bizmuta. Odstupanje je prije svega kod čelika Č.4150, za koji je već rečeno da sadrži veći udio hroma. Kako je znatno povećanje udjela fosfora u ovom uzorku u oba slučaja kada je korištena AAS u odnosu na molekulske UV/VIS metodu, može se konstatovati da povećan udio hroma u čeliku više interferira mjerenju signala bizmuta i molibdena AAS nego signalu BiPMo kompleksa mjerenog UV/VIS metodom.



Slika 5. Uporedni pregled vrijednosti masenog udjela fosfora u uzorcima čelika određen metodama UV/VIS spektrofotometrije i AAS (oznake uzoraka 1-6 odnose se na uzorke čelika Č. 4230, Č. 1530, Č. 3840, Č. 4320, Č. 4150, Č. 4134)

Uporedni pregled udjela fosfora dobiven primjenom tri načina određivanja grafički je prikazan na slici 5.

Kako se vidi iz rezultata navedenih u tabelama 1 i 3 nijedan od šest ispitivanih uzoraka čelika ne prelazi maksimum dozvoljene vrijednosti od 0,035 % P prema JUS C:A1.056:1986 i JUS C:A1.057:1991. Rezultati dobijeni indirektnom AAS preko signala molibdena (tabela 2.) prelaze

dozvoljenu vrijednost što ukazuje da ova metoda bez dodatnih ispitivanja ne bi mogla biti primjenjena u navedene svrhe. S obzirom da su analizirani čelici sa deklaracijom, skloni smo vjerovanju da zadovoljavaju norme propisane standardima.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- 1.) Metoda AAS-plamena tehnika kao indirektna metoda može se uspješno koristiti za određivanje fosfora u čeliku preko signala bizmuta.
- 2.) Određivanje molibdena metodom AAS-plamena tehnika kao indirektna metoda za određivanje fosfora u čeliku uz dodatnu provjeru mogla bi se takođe koristiti iako su dobijeni nešto povećani rezultati.
- 3.) Rezultati dobijeni direktno metodom UV/VIS spektrofotometrije i indirektno metodom AAS preko signala bizmuta se veoma dobro slažu.
- 4.) Sadržaj fosfora u analiziranim čelicima ne prelazi norme propisane standardima JUS C:A1.056:1986 i JUS C:A1.057:1991.

5. LITERATURA

- [1] D.Henkel, *Structure and properties of ingeneering materials, fifth edition*, MCGRAW-HILL series in material science, 2002
- [2] Ž.Čajetinac i R.Gordić, *Priručnik za metalce 1 (II izdanje), Opšti deo*. Univerzitet u Beogradu-Mašinski fakultet u Kragujevcu, Kragujevac, 1976
- [3] R. Ramchandran and K. P. Gupta, *Talanta*, 35 (1988) pp.653-654
- [4] P. R. Mihajlović, M. V. Kaljević, M. R. Džudović, D. Z. Stanić i V. Lj. Mihajlović, *J. Serb. Chem. Soc.*, 65 (2000) pp.331-338
- [5] K. P Gupta. and R. Ramchandran, *Microchemical Journal*, 4 (1991) pp.34-38
- [6] P.R.Mihajlović, M.V.Kaljević, P.M.Vukašinović, V.Lj.Mihajlović i Đ.I.Pantić, *Water SA*, 33 (2007) pp.513-517



THE EFFECT OF TEMPERATURE ON LEACHING OF QUARTZ

UTICAJ TEMPERATURE NA LUŽENJE KVARCA

Dragica Lazić¹, Dragana Kešelj¹, Ljubica Vasiljević¹, Jelena Penavin-Škundrić²

¹Faculty of Technology, Zvornik, University of East Sarajevo,
Republic of Srpska, Bosna&Herzegovina

²Faculty of Natural Sciences and Mathematics, University of Banja Luka,
Republic of Srpska, Bosna&Herzegovina

1. Tehnološki fakultet Zvornik, RS, BiH

2. Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, RS, BiH

Abstract

The process of manufacturing water glass by sintering of sodium carbonate with quartz sand is replaced by hydrothermal dissolution of quartz sand with sodium hydroxide in an autoclave. Therefore, in order to reduce energy consumption during the manufacturing process of water glass and to obtain satisfactory quality, it is necessary to establish the optimum conditions of leaching of quartz (temperature and time of leaching). Leaching of quartz was carried out under laboratory conditions where the quality of obtained water glass was monitored, depending on the time and temperature of leaching. For the characterization of parameters that determine the quality of water glass (SiO_2 , Na_2O , % Fe, silicate module, insoluble residue), sodium hydroxide and quartz sand we used the following methods of analysis: volumetric analysis, gravimetric analysis and absorption spectrophotometry. Based on the results obtained in the experiments, it can be concluded that: the increasing of the temperature leaching quartz from 160 to 240 °C, results in the increase of the silics modulus of the water glass obtained. At the same time, with increasing temperature, especially at temperatures 240 °C, there is a decrease of insoluble residue, and the content of iron in the water glass increases, which produces water glass of poor quality. The optimal parameters for leaching of quartz which provide us a satisfactory quality of water glass are temperature of 230 °C and the time of leaching of one hour.

Key words: quartz, leaching, water glass, silicate module;

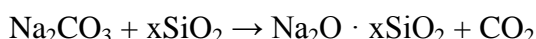
Izvod

Postupak proizvodnje vodenog stakla sinterovanjem natrijum-karbonata sa kvarcnim peskom, zamenjuje se hidrotermalnim postupkom rastvaranja kvarcnog peska sa natrijum-hidroksidom u autoklavima. Stoga se, u cilju smanjenja utroška energije tokom samog procesa i dobijanja vodenog stakla zadovoljavajućeg kvaliteta, javlja potreba za određivanjem optimalnih uslova luženja kvarca (temperature i vremena luženja). Luženje kvarca vršeno je u laboratorijskim uslovima, pri čemu je praćen kvalitet dobivenog vodenog stakla u zavisnosti od vremena i temperature luženja. Za karakterizaciju parametara, koji održuju kvalitet vodenog stakla (SiO_2 , Na_2O , %Fe, silikatni modul, nerastvorni ostatak), natrijum-hidroksida i kvarcnog peska korišćene su sledeće metode analize: volumetrijska, gravimetrijska i apsorpciona spektrofotometrija. Na osnovu rezultata dobijenih u eksperimentima, može se zaključiti da sa povećanjem temperature luženja kvarca od 160-240°C, se povećava silikatni modul dobijenog vodenog stakla. Istovremeno, sa povećanjem temperature, naročito pri temperaturi 240°C, dolazi do smanjenja sadržaja nerastvornog ostatka i povećanja sadržaja gvožđa u vodenom staklu, što se negativno odražava na kvalitet dobivenog vodenog stakla. Optimalni parametri luženja kvarca pri kojima se postiže zadovoljavajući kvalitet vodenog stakla su temperatura 230°C i vreme luženja jedan čas.

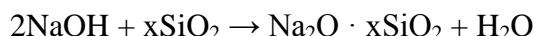
Ključne reči: kvarc, luženje, vodeno staklo, silikatni modul

Uvod

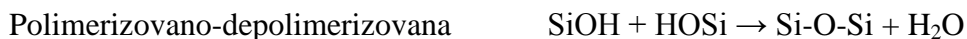
Vodeno staklo po svom hemijskom sastavu predstavlja natrijum-silikat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$). Njegove osobine čine ga veoma važnim neorganskim proizvodom i po proizvodnji odmah je iza sumporne kiseline, amonijaka i natrijum-hidroksida. Dobre osobine vodenog stakla su: netoksičnost, dobra sposobnost vezivanja i nije zapaljivo [1]. Natrijum-silikat (vodeno staklo) proizvodi se iz kvarcnog peska i kalcinisanе sode ili kvarcnog peska i kaustične sode. Doziranje kvarcnog peska u proizvodnji vodenog stakla vrši se saglasno molском odnosu SiO_2 i Na_2O u vodenom staklu koje želimo dobiti. Silikatni modul (M_{Si}) vodenog stakla predstavlja molски odnos koncentracije SiO_2 i Na_2O . Većina stakla koje se proizvode su molskog odnosa 2 (alkalno staklo) ili 3,3 (neutralno staklo). Najčešće, natrijum-silikat se proizvodi u pećima za sinterovanje, gde dolazi do reakcije između natrijum-karbonata i peska na temperaturi 1500°C , pri čemu vodeno staklo različitog sastava, zavisno od zadatog silikatnog modula. Reakcija koja se pri tome odvija je:



Postupak razaranja kvarca u pećima za sinterovanje je skup proces, jer se troši velika količina energije, pa se danas sve više koristi hidrotermalni postupak rastvaranja kvarcnog peska sa natrijum-hidroksidom, gde se postupak izvodi u temperaturnom intervalu od $230\text{--}300^\circ\text{C}$. Pri ovom postupku mogu se dobiti stakla silikatnog modula ispod 2,5, tako da se za veće module ne primenjuje [2,3,4]. Reakcija kojom se može opisati postupak:



Natrijum-silikat (vodeno-staklo) predstavlja zagonetku po svojim strukturnim svojstvima. Proizvode se kao rastvori, kristalne čvrste materije i rastvorni amorfnі praškovi. Natrijum silikati mogu se predstaviti na tercijarnom dijagramu $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ u kome su prikazane kristalne faze i kompozicije proizvoda. Kristalne strukture metasilikatnih hidrata $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ su poznate odavno i sve sadrže jone $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ i trebalo bi da budu pisane kao $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot (x-1)\text{H}_2\text{O}$. Ovi silikati treba da se zovu i dihidrogeni ortosilikati. Određivanjem kristalne strukture $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i skoro određene strukture $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pokazuje da oni imaju ortosilikatne grupe. Kompozicije mnogih faza u tercijarnom dijagramu su slojne strukture i bazirane na prostim silikatnim listovima sastava $\text{SiO}_2\text{O}_5^{2-}$ ili na komplikovanijim višeslojnim listovima, sličnim onim kod $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{O}_7$. Oni se ponašaju više kao mineralne gline sa mnogo promenljivih u odnosu na stepen hidratacije i značajnog jonoizmenjivačkog kapaciteta, naročito izmena Na^+ i H^+ , tako da se mogu stvarati jedinjenja bliska $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ i druge kondenzacije silicijumove kiseline. U rastvoru se stvaraju posebne strukture (specije). Raspored specija definisan je sa dve međusobno zavisne ravnoteže:



Novija istraživanja govore da značajan broj specija su bazirane na prstenu tri silikatna tetraedra, koji je nazvan " trimarni prsten". Analiza silikatnih rastvora metodom trimetil silikatizacije je pokazala da je trimerni prsten u rastvoru nevažan i da je redosled polimerizacije sledeći:

monomer→dimer→linearni trimer (lanac od tri člana) → ciklični tetramer (prsten od četiri člana) → jedinica kao kavez [3,4,5,6].

Eksperimentalni deo

U laboratorijskim uslovima izvršeno je luženje kvarcnog peska lokaliteta Ub sa tehničkim natrijum-hidroksidom. Luženje kvarcnog peska vršeno je u autoklavima zapremine 100ml u koje je dodavano 50 ml tehničkog natrijum-hidroksida (200g/l Na₂O) i odgovarajuća količina kvarcnog peska. Proračun kvarcnog peska vršen je na silikatni modul vodenog stakla 2,0 i stepena iskorištenja SiO₂ 96%. Nakon doziranja kvarcnog peska i rastvora natrijum-hidroksida autoklavi su zatvarani i postavljeni u autoklavnu peć. Raščinjavanje kvarcnog peska odvijalo se pri temperaturama: 160, 180, 200, 220, 230 i 240°C, i vremenu luženja 60, 90 i 120 min. Na temperatura luženja 240°C luženje je izvršeno pri vremenu luženja 20, 40, 60, 90 i 120min.

Vreme raščinjavanja je praćeno od momenta postizanja zadate temperature raščinjavanja. Posle završetka raščinjavanja, odvajana je tečna od čvrste faze. Iz filtrata je rađena hemijska analiza na SiO₂, Na₂O, Fe₂O₃ i gustina rastvora (ρ). Za karakterizaciju parametara koji određuju kvalitet vodenog stakla (SiO₂, Na₂O, %Fe, čvrsti ostatak), natrijum-hidroksida (%NaOH, %Na₂CO₃, %NaCl i ρ) i kvarcnog peska (%SiO₂, %Fe₂O₃, %Al₂O₃, %TiO₂, %Cr₂O₃, g.ž., W), korišćene su sledeće metode analize: volumetrijska, gravimetrijska i apsorpciona spektrofotometrija.

Rezultati i diskusija

Prije izvođenja procesa luženja kvarcnog peska sa tehničkim natrijum-hidroksidom, izvršena je karakterizacija polaznih sirovina. Tehnički natrijum-hidroksid, sledećih karakteristika: NaOH= 49,36%, Na₂CO₃= 0,27%, NaCl= 0,046% i ρ= 1,28 g/cm³, je razređivan do koncentracije 200 g/dm³ Na₂O, i kao takav korišten dalje za luženje kvarcnog peska. Granulometrijski sastav korištenog kvarcnog peska je bio: +630μm= 0,10%, +400μm=6,8%, +200μm= 90,6%, +100μm= 2,0% i -100μm=0,3%. Hemijski sastav luženog kvarcnog peska iz Ub-a je bio sledeći: SiO₂=99,42%, Fe₂O₃= 0,040%, Al₂O₃= 0,278%, TiO₂= 0,080%, Cr₂O₃= 0,00044%, g.ž.= 0,17% i W=4,23%. Prema mineraloškom sastavu peska vidi se da u njemu dominira kvarc (Slika 1).

Nakon luženja kvarcnog peska dobijena su vodena stakla sledećih karakteristika (tabela 1.):

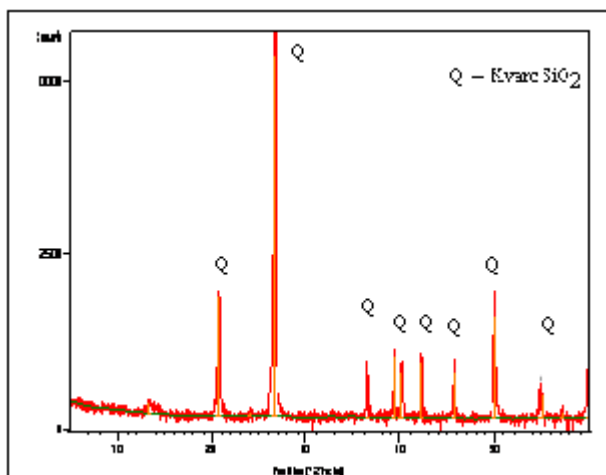
Tabela1. Uslovi luženja i hemijski sastav vodenog stakla, dobijenog lužnjenjm kvarcnog peska Ub

MASA KVARCNOG PESKA (g)	KOLIČINA RASTVORA LUŽINE (ml)	USLOVI LUŽENJA		HEMIJSKI SASTAV VODENOG STAKLA								KOLIČINA NERASTVORNOG OSTATKA (g)
		TEMPERATURA (°S)	VREME LUŽENJA (min)	SiO ₂		Na ₂ O		Fe		ρ	M _{SiO2}	
				g/l	%	g/l	%	g/l	%	g/cm ³		
20,285	50	160	60	124.70	9.76	183.91	14.39	0.0735	0.0058	1.278	0.70	31.68
20,285	50		90	162.87	12.49	182.72	14.01	0.0756	0.0058	1.304	0.92	26.73
20,285	50		120	174.37	13.34	181.29	13.87	0.0889	0.0066	1.307	0.99	26.63
20,285	50	180	60	193.61	14.72	172.85	13.14	0.0812	0.0066	1.315	1.15	22.55
20,285	50		90	241.59	18.18	160.96	12.11	0.0833	0.0063	1.329	1.55	14.45
20,285	50		120	291.93	20.88	170.95	12.23	0.1050	0.0075	1.398	1.76	10.19
20,285	50	200	60	268.61	19.85	168.21	12.43	0.0952	0.0070	1.353	1.65	12.77
20,285	50		90	319.58	23.19	162.02	11.76	0.1080	0.0078	1.378	2.03	5.68
20,285	50		120	340.48	24.16	167.75	11.91	0.1130	0.0079	1.409	2.09	5.42
20,285	50	220	60	331.36	23.72	163.63	11.71	0.1183	0.0085	1.397	2.09	4.08
20,285	50		90	334.11	24.58	151.28	11.13	0.1127	0.0083	1.359	2.28	1.46
20,285	50		120	362.12	25.48	164.62	11.58	0.1190	0.0084	1.421	2.27	1.16
20,285	50	230	60	388.83	26.95	180.45	12.51	0.1197	0.0083	1.443	2.25	2.42
20,285	50		90	358.61	25.68	164.18	11.76	0.1232	0.0088	1.396	2.25	0.61
20,285	50		120	361.69	25.58	161.52	11.44	0.1127	0.0080	1.442	2.30	0.48
20,285	50	240	20	350.24	24.70	177.22	12.49	0.1176	0.0083	1.418	2.04	0.85
20,285	50		40	340.54	24.45	169.42	12.16	0.1113	0.0080	1.393	2.07	0.27
20,285	50		60	369.34	26.05	167.44	11.80	0.1022	0.0072	1.418	2.27	0.01
20,285	50		90	374.20	26.35	185.05	13.03	0.1659	0.0120	1.420	2.08	0.00
20,285	50		120	384.22	26.77	186.83	13.02	0.1603	0.0112	1.435	2.10	0.00

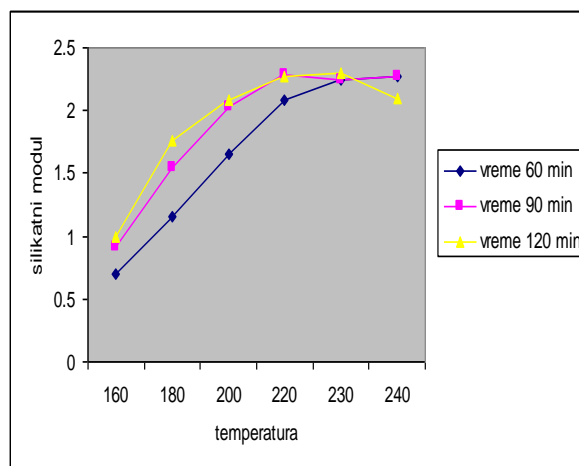
Na temperaturi luženja 160°C, pri povećanju vremena luženja, povećavao se silikatni modul sa 0,70 na 0,99, a smanjivala količina nerastvornog ostatka nakon luženja (Slika 2,3). Sadržaj gvožđa u vodenom staklu pri povećanju vremena luženja, takođe se povećao (Slika 4). Silikatni modul dobijenog vodenog stakla je znatno manji od očekivanog modula 2, i pri tome se primećuje da je nerastvorni ostatak zanatan, što ukazuje na činjenicu da je izluženje praktično minimalno i da se skoro može zanemariti Sve ovo napred rečeno govori da temperatura od 160°C nije dovoljna za luženje kvarcnog peska.

Kvarc sa lokaliteta Ub-a je lužen na temperaturi 180°C pri vremenu luženja 60, 90 i 120 minuta. Vodeno staklo koje je dobiveno pri tim uslovima luženja je bilo silikatnog modula od 1,15 do 1,76 (Slika 2). Sadržaj nerastvornog ostatka se smanjivao sa 22,55g pri vremenu luženja od 60 minuta na 10,19g pri vremenu luženja od 120 minuta (Slika 3). Sadržaj gvožđa sa povećanjem vremena luženja se povećavao u vodenom staklu sa 0,0066 na 0,0075%.

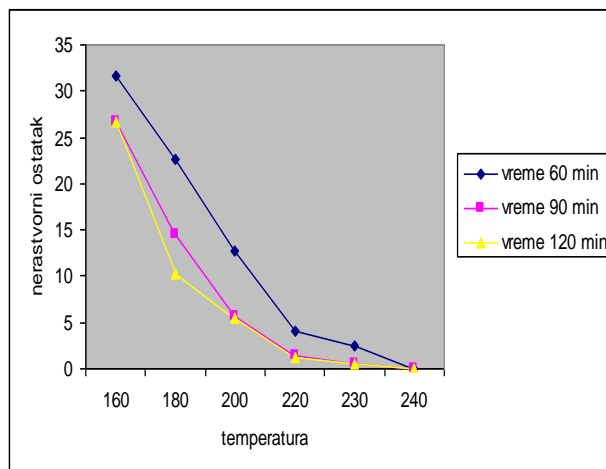
Luženje kvarca na 200°C govori, da je i u ovom slučaju došlo do povećanja silikatnog modula sa 1,65 na 2,09. Pri ovoj temperaturi je postignut zadani silikatni modul vodenog stakla. Sadržaj gvožđa na ovoj temperaturi se povećao sa povećanjem vremena luženja peska sa 0,0070% na 0,0079%. Količina nerastvornog ostatka se smanjila saglasno povećanju vremena luženja sa 12,77g na 5,42g, ali je još uvek prisutan u znatnoj količini (slika 2, 3, 4).



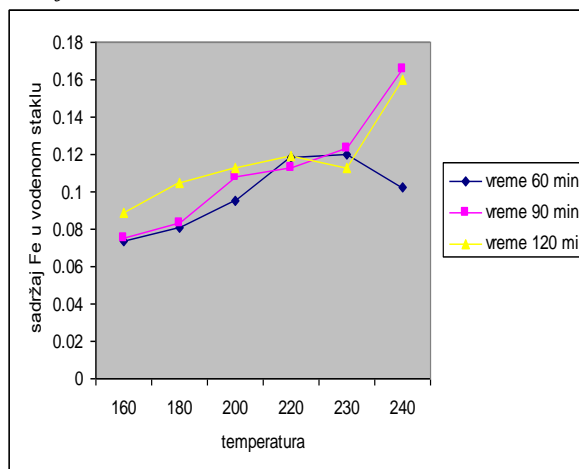
Slika 1. Difraktogram kvarcnog peska



Slika 2. Zavisnost silikatnog modula od temperature luženja



Slika 3. Zavisnost nerastvornog ostatka u vodenom staklu od temperature luženja



Slika 4. Zavisnost sadržaja gvožđa u vodenom staklu od temperature luženja

Na temperaturi od 220°C, pri vremenu od 60, 90 i 120 minuta silikatni modul vodenog stakla se povećavao sa 2,09 na 2,27, pri vremenu luženja od 120 minuta. Silikatni modul je dobiven veći od predviđenog jer je u obračunu količine peska uzeto, da je iskorištenje luženja 96% u pogonskim uslovima. U laboratorijskim uslovima se pokazalo da je iskorištenje veće i zato su dobiveni veći silikatni moduli stakla. Sadržaj nerastvornog ostatka se smanjivao u zavisnosti od vremena luženja sa 4,08 na 1,16 pri vremenu kluženja od 120 minuta. Sadržaj gvožđa u vodenom staklu se kretao u granicama od 0,0083% do 0,0085%, a povećao se u odnosu na temperaturu luženja od 180°C (slika 2, 3, 4). Luženje peska na temperaturi od 230°C govori da je bilo potpuno. Silikatni modul vodenog stakla kretao se od 2,25 do 2,30 i veći je od zadanog modula, što govori da je došlo do potpunog luženja kvarca, koji je dodat u višku u zavisnosti od iskorištenja luženja, koje je predviđeno oko 96%. Sadržaj gvožđa se nije povećavao u odnosu na prethodnu temperaturu i kretao se od 0,0080% do 0,0088%. Količina nerastvornog ostatka se smanjivala sa povećanjem vremena luženja i kretala se od 2,42g do 0,46g pri vremenu luženja od 120 minuta (slika 2, 3, 4).

Poslednja temperatura na kojoj je lužen pesak sa lokaliteta Uba je 240°C. Luženje se odvijalo na temperaturi 240°C pri vremenima luženja od 20, 40, 60, 90 i 120 minuta. Pri ovim uslovima dobiveno je vodeno staklo modula od 2,04 do 2,27. Povećanjem vremena luženja došlo je do povećanja sadržaja gvožđa, tako da se gvožđe kretalo od 0,0080% do 0,0120%, što govori da se gvožđe u potpunosti izlužilo.

Obzirom da se postiže zadovoljavajuće iskorištenje SiO₂ iz kvarca, pri temperaturi 230°C, nije potrebno vršiti luženje na temperaturi 240 °C, bez obzira što se luženje postiže pri kraćem vremenu, zbog uštede energije i povećanja agresivnosti rastvora.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da zadovoljavajući kvalitet vodenog stakla se postiže pri temperaturi 230°C i vremenu luženja 60 minuta, a dalje povećanje luženja dovodi do rastvaranja primesa, koje direktno utiču na kvalitet dobijenog stakla.

Zaključak

1. Povećanje temperature luženja kvarca od 160 do 240°C dolazi do povećanja silikatnog modula vodenog stakla, smanjenja nerastvornog ostatka i povećanja sadržaja gvožđa, saglasno povećanju vremena luženja.
2. Temperature od 160 i 180°C nisu dovoljne za luženje kvarca iz peska sa lokaliteta Uba, bez obzira na dužinu vremena luženja.
3. Luženje kvarca pri temperaturi od 200°C postiže se, tek, pri vremenu luženja od 90 i 120 minuta.
4. Pri temperaturi od 230°C postiže se potpuno luženje kvarca pri svim korištenim vremenima luženja (60, 90 i 120 minuta).
5. Na temperaturi od 240°C došlo je do potpunog luženja kvarca nakon 40 minuta, ali zajedno s kvarcom izlužile su se i primele što pokazuje količina nerastvornog ostatka.
6. Temperatura 230°C i vreme luženja od 60 min., pokazali su se kao optimalni parametri za luženje kvarca, jer se pri tim uslovima dobija vodeno staklo najboljeg kvaliteta.
7. Sadržaj gvožđa u vodenom staklu može se smatrati konstantnim u temperaturnom intervalu od 200 - 230°C, a povećanjem temperature na 240°C i vremena luženja dolazi do povećanja sadržaja gvožđa i ostalih primesa.
8. Povećanje temperature luženja kvarca na 240°C dolazi do povećanja sadržaja gvožđa i ostalih primesa, naročito pri vremenima luženja 90 i 120 minuta, što pokazuje količina nerastvornog ostatka.

Literatura

- [1] V.I.Korneev and V.V.Danilov, „Soluble and Water Glass „[in Russian], Stroizdat, St. Petersburg (1996)
- [2] M.Nedić, M.Savčić, “Tehnologija zanimanja proizvodnje vodenog stakla”, Birač, Zvornik (1985)
- [3] M.Stanković, et at., “Postrojenje za proizvodnju vodenog stakla”, Hemijska industrija 57(2)64-67,(2003)
- [4] A.A.Vishnevskii, I.S.Semerikov, “Autoklave-free Production of Water Glass”, Glass and Ceramics, vol.61, numbers 11-12, pp 365-366, (2004)
- [5] A.N. Balian and A.A. Vishnevskii, “ Autoclave- free technology for water glass production,” in: Proc.II Intern.Conf.on Welding Materials in CIS Countries. “Arc Welding. Materials and Quality at the Beginning of the 21st century” [in Russian], Orel (2001), pp.88-89.
- [6] A.A.Vishnevskii, I.S.Semerikov, “ Mechanical activation of alkali silicates as a method for speeding up their dissolution under atmospheric pressure”, Proc. Intern.Scient.Conf. “Science and Tehnology of Silicate Materials: Present and future”, Vol.5 [in Russian], Moscow (2003), pp. 175-179.



EFFECT OF ALKYD-MELAMINE-EPOXY RESIN BLEND COMPOSITION ON CURING KINETICS AND PROPERTIES OF CURED FILM

UTICAJ SASTAVA SMEŠE ALKIDNE, MELAMINSKE I EPOKSIDNE SMOLE NA KINETIKU UMREŽAVANJA I OSOBINE UMREŽENOG FILMA

Vladislav Jašo¹, Ivan Ristić¹, Suzana Cakić², Jaroslava Budinski-Simendić¹, Radmila Radicević¹, Olivera Ilić²

¹ Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia,

² Faculty of Technology, University of Niš, Serbia

¹ Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija,

² Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu, Srbija

vjaso@uns.ac.rs

Abstract

Properties of alkyd-based resins can be improved via blending with other suitable resins. Curing of multicomponent resin systems is kinetically very complex. Finding optimal processing parameters is crucial for obtaining coating with preferable properties in shortest time and at lowest temperature. Curing kinetics of alkyd-melamine-epoxy resin blend was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Ozawa isoconversional method was employed to calculate kinetic parameters and to analyze how they are influenced by the presence of epoxy resin. Hardness, adhesion and gloss of cured film made from different resin blend compositions were measured. It was found that resin blend with alkyd/melamine ratio 7/3 with 3 wt % of epoxy resin needs the shortest time to reach the final degree of cure and provides coating with best properties.

Key words: kinetics, optimization, resin blend, process parameters

Izvod

Osobine alkidnih smola mogu se poboljšati ako se pomešaju sa drugim pogodnim smolama. Umrežavanje kod višekomponentnih smeša smola je sa kinetičkog stanovišta veoma složeno. Pronalaženje optimalnih procesnih parametara je od presudne važnosti za dobijanje premaza sa željenim osobinama, za što kraće vreme i na što nižoj temperaturi. Kinetika umrežavanja smeše alkidne, melaminske i epoksidne smole ispitivana je pomoću diferencijalne skenirajuća kalorimetrije (DSC). Izokonverzioni metod predložen od strane Ozawa-e primenjen je da bi se izračunali kinetički parametri i da bi se analiziralo kako na njih utiče prisustvo epoksidne smole. Određivani su tvrdoća, adhezija i sjaj umreženog filma dobijenog na osnovu različitih odnosa smola. Smeša sa odnosom alkidne i melaminske smole od 7/3 sa 3 mas. % epoksidne smole dala je premaz sa najboljim osobinama i imala najkraće vreme umrežavanja.

Ključne reči: kinetika, optimizacija, smeša smola, procesni parametri

Introduction

Alkyds have low overall cost [1-4] and are synthesized from a variety of natural raw materials. They are extremely versatile with respect to their structures and properties. However, alkyds suffer from some major problems, such as low alkali resistance, long drying times, moderate adhesion, and low hardness. Since alkyd resins have good compatibility with a wide variety of other coating resins (nitrocellulose, amino resins, synthetic latex paints, and silicone resins) their properties can be improved via blending with other suitable resins [5]. Blend of an alkyd resin and melamine formaldehyde resin gives a cured film with the flexibility of the alkyd constituent and high chemical resistance and hardness of the melamine resin at the same time [6]. Homogeneous and transparent epoxy/amine hybrid resins were successfully obtained through the *in situ* curing of bisphenol A epoxy and hexakis (methoxymethyl) melamine resin with 2 wt % (3-glycidoxypopyl) trimethoxysilane as a facial coupling agent. The hybrid resins showed good miscibility, high glass-transition temperatures, good thermo oxidative stability, and good flame retardancy [7].

In order to obtain a resin for applications needing high performance properties, important factors like the curing degree, time, and temperature of curing process should be considered. For this reason, studies of the curing kinetics have considerable importance. Model-free kinetics is well suited to depict the kinetics of complex reactions such as the cure of resins. In recent years, model-free approaches have been described for the kinetic analysis of the cross-linking of resins such as epoxy [8-10], lignin-based phenolic resins [11, 12] and melamine formaldehyde resin [13] based on thermo-chemical data obtained from DSC.

Focus of this study was to investigate the influence of epoxy resin on curing process of alkyd/melamine system. Effect of epoxy resin quantity in the system on curing kinetics was investigated by DSC. Additionally, Ozawa isoconversional method was employed to calculate kinetic parameters and to analyze how they are influenced by presence of epoxy resin. Hardness, adhesion and gloss of cured film made from different resin blend compositions were measured.

Experimental

In this study, commercially available alkyd ([®]Vialkyd AR 308), melamine ([®]Maprenal MF 514/60IB) and epoxy resins (Araldite[®] GZ 7071 X 75) were used. Resin blends were obtained by mixing first appropriate amount of alkyd and melamine resin and then adding small amount of epoxy resin 3-5 wt % on total resin solid, with vigorous stirring. Sample compositions and designations are given in Table 1.

Table 1. Sample designation and composition

Sample name	Alkyd/melamine ratio	Amount of epoxy resin (wt %)
Sample I	7/3	0
Sample II	7/3	3
Sample III	7/3	5
Sample IV	8/2	0
Sample V	8/2	3
Sample VI	8/2	5

Curing kinetics of the prepared samples was first studied by differential scanning calorimetry (DSC) with programmed heating rate. Experiments were carried out in DSC TA Instruments, Model Q20. Temperature and heat flow scales were calibrated using the melting of high-purity indium. Nitrogen was used as purge gas with flow rate of 50 cm³ min⁻¹. For every sample three scans with different heating rate (5, 10 and 20 °C min⁻¹) were performed. For experimental verification of the kinetic models, validation experiments were performed using isothermal DSC. Thermograms were recorded at 310, 320 and 330 °C for 60 min. After each isothermal curing, the uncured resin mixture content was determined by heating the sample (from the temperature of isothermal curing to 400 °C) in the dynamic thermal mode at the

heating rate of 10 °C min⁻¹. In order to analyze curing kinetics of resin blends, Ozawa isoconversional method which has proven the most reliable among isoconversional methods was applied [11, 14]. Isothermal data were kinetically analyzed to find reaction order and rate constant. Ozawa method was applied in order to obtain dependence of E_a and A on temperature i.e. apparent degree of cure. This method also enabled transformation of dynamic data of resin blend curing into isothermal data.

Resin films were cast by 100 µm applicators from the solutions onto a phosphated mild steel panel (7cm x 2 cm) to obtain a dry film thickness of 25-30 µm. Panels were heated at 110, 120 and 130 °C for 60 minutes in an oven and their hardness (ASTM D4366), glosses (ASTM D 523), adhesion (ASTM D3359) were determined.

Results and Discussion

For every sample, three DSC analysis with different heating rates (5, 10 and 20 °C/min) were performed, Fig. 1. DSC thermograms have been used to obtain the evolution of apparent degree of cure with temperature (Fig. 2). Calculation of apparent degree of cure was based on the following equation:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\alpha}}{\Delta H_0}$$

where ΔH_{α} is the heat released until a given conversion value, corresponding in dynamic scans to a single temperature, and ΔH_0 the total heat released until the end of the curing reaction.

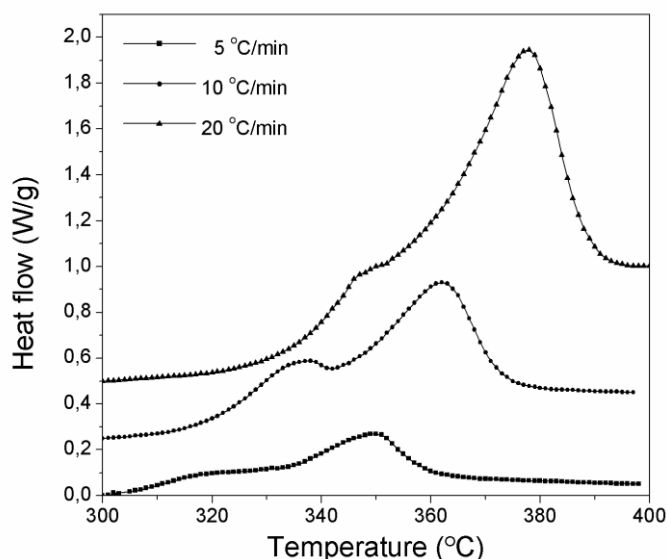


Figure 1. DSC thermogram of Sample III at three different heating rates

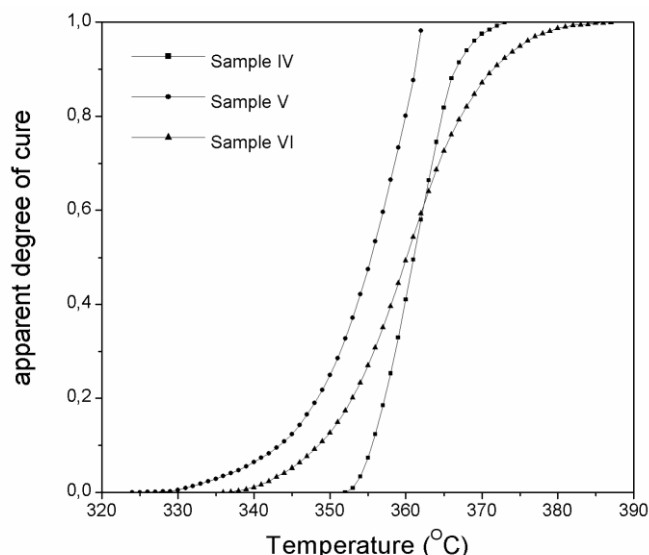


Figure 2. Effect of epoxy resin content on evolution of apparent degree of cure

Fig. 2 illustrates that Sample V with 3 wt % of epoxy resin reaches final apparent degree of cure at the highest rate (curve of apparent degree of cure has the greatest slope) and also at the lowest temperature. Sample VI with 5 wt % of epoxy resin exhibits faster curing process at the beginning. After incorporation of 3 wt % of epoxy resin curing process slows down and becomes even slower then for Sample IV without epoxy resin. This is probably due to diffusion hindrances produced by excess amount of unreacted epoxy resin in the blend.

Now, by having these data it is possible to calculate the evolution of apparent E_a and A' throughout the whole range of apparent degree of cure by Ozawa method. Fig. 3 shows dependence of apparent E_a on apparent degree of cure. It clearly illustrates rising trend of E_a with reaction progress. E_a is lower for the Sample III with 5 wt % epoxy resin then E_a for Sample I without epoxy resin throughout the reaction progress. This indicates positive influence of the epoxy resin addition on curing kinetics. Difference of E_a for two samples is more pronounced at the beginning of curing reaction. As the reaction progresses, fewer and fewer epoxy resin is incorporated in the network and at one point maximal amount of epoxy resin is incorporated. After that, unreacted epoxy resin only prevents moving of macromolecules and raises E_a . This is the main reason for the small difference of E_a values for these two samples at higher degrees of cure.

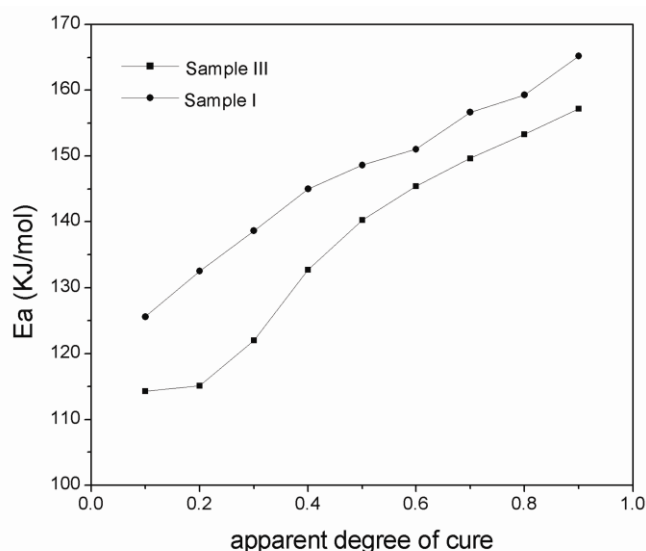


Figure 3. Dependence of E_a on apparent degree of cure (Samples I and III)

Ozawa method enables transformation of data obtained in experiments with programmed heating into isothermal data, Fig. 4. This is a very convenient way of obtaining curves of apparent degree of cure vs. time at any curing temperature of interest. Data obtained by calculation according to the Ozawa method (shown as points in Fig. 4) were compared with those obtained by isothermal DSC scans at appropriate temperature. The results obtained by the transformation of dynamic DSC results into isothermal data through the Ozawa kinetic model are in good agreement with those determined by the isothermal DSC experiments.

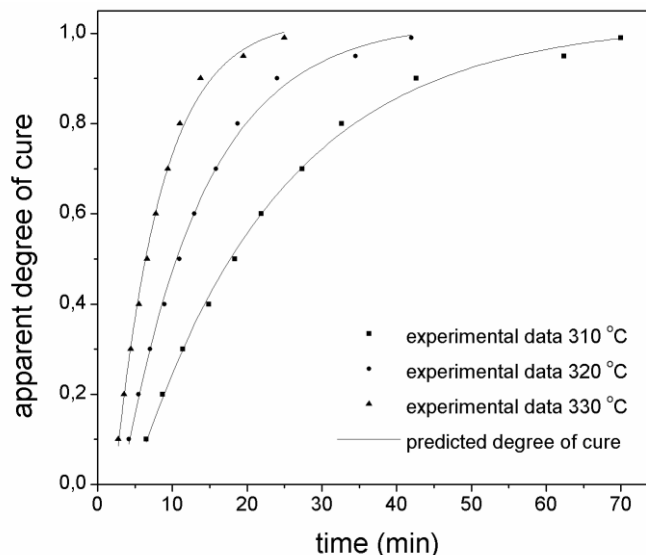


Figure 4. Dependence of apparent degree of cure on reaction time (Sample I)

Isothermal data were used to calculate kinetic parameters of the studied curing process. Rate constant of curing (k) and reaction order (n) were calculated by model that assumes that curing reaction obeys kinetics of n^{th} order [15]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n$$

Logarithmic form of this equation is:

$$\log\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n \cdot \log(1 - \alpha) + \log(k)$$

By plotting $\log\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ vs. $\log(1 - \alpha)$, it is easy to find reaction order (n) which corresponds to slope and to calculate reaction rate constant (k) from intercept of the line that fits to plotted data. Calculated kinetic parameters are shown in Table 2. It is clear that rate constant (k) increases with temperature which is in agreement with the Arrhenius equation. It could be also concluded that the rate constant has approximately the same value for sets of samples that have same alkyd/melamine ratio (Samples I, II, III and Samples IV, V, VI) at the same temperature. In every case sample that has higher alkyd content has also a higher value for rate constant. Reaction order (n) increases with the increase of epoxy resin content only in case of systems with alkyd/melamine ratio of 8/2. In case of systems with alkyd/melamine ratio of 7/3 reaction order is the lowest for the sample with 3 wt % of epoxy resin (Samples I, II and III). In case of Sample II reaction time needed for the curing to reach final apparent degree of cure is the shortest. This indicates that composition of Sample II is optimal in terms of process time at studied temperatures. Samples with alkyd/melamine ratio of 7/3 have proven superior in terms of curing time in comparison with samples with ratio of 8/2. This confirms that melamine is key component which can chemically react with other two.

Table 2. Kinetic parameters determined from isothermal data

	310 °C			320 °C			330 °C		
Sample	n	k (s ⁻¹)	t (min)	n	k (s ⁻¹)	t (min)	n	k (s ⁻¹)	t (min)
Sample I	0.91	8.3·10 ⁻⁴	42.6	0.82	1.4·10 ⁻³	24.0	0.73	2.3·10 ⁻³	13.8
Sample II	0.67	8.9·10 ⁻⁴	34.2	0.54	1.4·10 ⁻³	20.7	0.42	2.2·10 ⁻³	12.1
Sample III	0.78	8.9·10 ⁻⁴	59.8	0.70	1.4·10 ⁻³	32.7	0.62	2.3·10 ⁻³	18.7
Sample IV	0.62	8.4·10 ⁻⁴	44.6	0.71	1.7·10 ⁻³	25.0	0.74	3.1·10 ⁻³	14.3
Sample V	0.77	5.7·10 ⁻⁴	49.2	0.78	1.1·10 ⁻³	25.9	0.79	2.2·10 ⁻³	13.9
Sample VI	1.32	9.9·10 ⁻⁴	68.4	1.19	1.7·10 ⁻³	35.5	1.06	2.7·10 ⁻³	18.9

In Table 3 physical and mechanical properties of cured film are shown. These results indicate that systems with higher alkyd content (8/2) provide final product with higher gloss. All the clear coatings of the alkyds/melamine and in combination with 3-5 wt % of epoxy resin, cured at temperatures 110, 120 and 130 °C, performed the adhesion test remarkably well without a single detached square being noted. Increase of baking temperature, results in higher value of final product hardness. In case of samples with alkyd/melamine ratio of 7/3, hardness of final product increases with the increase of epoxy resin content.

Table 3. Physical and mechanical properties of cured film

	110 °C			120 °C			130 °C		
Sample	Hardness (s)	Gloss (%)	Adhesion	Hardness (s)	Gloss (%)	Adhesion	Hardness (s)	Gloss (%)	Adhesion
Sample I	102.2	91-93	5B	104.8	90-92	5B	114.8	91-92	5B
Sample II	107.8	91-92	5B	106.4	115-117	5B	131	90-91	5B
Sample III	109.2	91-93	5B	109.2	88-90	5B	131.6	92-94	5B
Sample IV	77	120-125	5B	92.4	98-99	5B	109.2	97-99	5B
Sample V	74.2	90-91	5B	89.6	120-123	5B	99.4	92-94	5B
Sample VI	82.6	112-116	5B	92.4	87-90	5B	114.8	93-94	5B

Conclusion

In this paper the influence of epoxy resin on curing process of alkyd/melamine system was investigated. Dynamic DSC experiments have shown that sample with 3 wt % of epoxy resin reaches final apparent degree of cure faster and also at lower temperature then sample with 5 wt % of epoxy resin or sample without epoxy resin. Sample with 3 wt % has the lowest value of activation energy (obtained by the Ozawa method) which influences higher rate of curing. Results obtained by the transformation of dynamic DSC results into isothermal data through the Ozawa kinetic model are in good agreement with those determined by the isothermal DSC experiments. Additionally, it was found that system with alkyd/melamine ratio 7/3 and 3 wt % of epoxy resin has the best mechanical properties and needs the shortest time to reach final degree of cure which is essential for their application.

Acknowledgments

Authors wish to express their gratitude to the Ministry of Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Project No. 166007G) for financial support of this study.

References

- [1] Athawale, V. D., Joshi, K. R. *Paintindia* 2001, 51, 47-50
- [2] Aigbodion, A. I., Pillai, C. K. S., Bakare, I.O., Yahaya, L.E. *Paintindia* 2001, 51, 39-42
- [3] Ronny, J. F. *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.* 1964, 36, 32-35
- [4] Narkhede, M. N. *J. Colour. Soc.* 1991, 30, 2-5
- [5] Dutta, N., Karak, N., Dolui, S.K. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 516-521
- [6] Plath, D., Frind, H., Schön, M. *Polym. Paint Col. J.* 1989, 3, 478-481
- [7] Sergei, V. L., Edward, D. W. *Polym. Int.* 2004, 53, 1901-1929
- [8] Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N. *Macromolecules* 1996, 29, 1867-1873
- [9] Sbirrazzuoli, N., Vyazovkin, S. *Thermochim. Acta* 2002, 388, 289-298
- [10] Liu, W., Qiu, Q., Wang, J., Huo, Z., Sun, H. *Polymer* 2008, 49, 4399-4405
- [11] Alonso, M. V., Oliet, M., García, J., Rodríguez, F., Echeverría, J. *Chem. Eng. J.* 2006, 122, 159-166
- [12] Wang, J., Laborie, M. P. G., Wolcott, M. P. *Thermochim. Acta* 2005, 439, 68-73
- [13] Kandelbauer, A., Wuzella, G., Mahendran, A., Taudes, I., Widsten, P. *Chem. Eng. J.* 2009, 152, 556-565
- [14] Ramis, X., Salla, J. M. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1997, 35, 371-388
- [15] Escribano, J., Masegosa, R., Nava, D., Prolongo, M. G., Salom, C. *J. Therm. Anal. Cal.* 2006, 86, 675-679



PREPARATION OF STAR-SHAPED POLYESTERS BASED ON RENEWABLE RESOURCES

DOBIJANJE RAZGRANATIH POLIESTARA NA OSNOVU OBNOVLJIVIH SIROVINA

I. S. Ristić¹, Z. S. Petrović², S. M. Cakić³, O. Z. Ilić³, Lj. M. Tanasić¹, M. Marinović-Cincović⁴, J. K. Budinski-Simendić¹

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology, Serbia,

²Pittsburg State University, Kansas Polymer Research Center, Kansas City, USA

³University of Nis, Faculty of Technology, Serbia

⁴Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Serbia

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki Fakultet, Srbija,

²Pittsburg State University, Kansas Polymer Research Center, Kansas City, USA

³Univerzitet u Nišu, Tehnološki Fakultet, Srbija

⁴Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd, Srbija

ivancekaris@yahoo.com

Abstract

The molecular architecture of biodegradable polymers can be adjusted by incorporating multifunctional polyols into the polyester chain to obtain branched polymers. The aim of our work was to prepare biodegradable hybrid polyester polyols based on L-lactide and castor oil in presence of trifluoromethanesulfonic acid as catalyst. The lactide and different amounts of castor oil followed by the solvent were charged into the reactor. Then the catalyst was added to the reactor which was kept at the 40 °C for 6 h. FTIR spectroscopy was used to estimate molecular structure of the synthesized product. Molecular weights and distribution were analyzed by gel permeation chromatography and vapor pressure osmometry. Molar masses measured by GPC and VPO were correlated with calculated values based on hydroxyl numbers of obtained polymers. DSC showed small amount of crystallinity.

Key words: star-shaped polyester, poly(lactide), cationic polymerization, biodegradable polymer

Izvod

Molekulska arhitektura biorazgradivih poliestara može da se usklađuje ubacivanjem višefunkcionalnih poliola u strukturu poliestarskih lanaca u cilju dobijanja razgranatih polimera. Cilj rada je bio sinteza hibridnih poliestar poliola na osnovu L-laktida i ricinusovog ulja, uz korišćenje trifluorometan sulfonske kiseline kao katalizatora. Polimerizacija je vođena u rastvoru (dihlormetanu). Laktid i različite količine ricinusovog ulja su dodati u reaktor sa rastvaračem, i nakon rastvaranja dodata je potrebna količina katalizatora. Reakcija polimerizacije je vođena 6h na 40 °C. FTIR spektroskopija je korišćena za potvrdu molekulske strukture dobijenih polimera. Molekulske mase i raspodela molekulskih masa su određivane gel propusnom hromatografijom i osmometrijom napona para. Molekulske mase dobijene GPC i VPO metodama su u korelaciji sa masama izračunatih preko OH broja dobijenih poliestar poliola. DSC merenja su potvrdila mali stepan kristalnosti polimera.

Ključne riječi: zvezdasti polimeri, poli(laktid), katjonska polimerizacija, biorazgradivi polimeri

1. Introduction

New biomaterials have provided significant opportunities and progress for different medical applications [1]. Established applications range from contact lenses to wound dressings and emerging new fields like scaffold engineering provide additional challenges to create polymeric biomaterials with specific properties [2,3]. Biodegradable polymers (mainly polyesters and polyanhydrides) are useful materials for controlled drug delivery, scaffold and other medical applications. They have a hydrophobic backbone with hydrolysable anhydride and/or ester bonds that may hydrolyze to dicarboxylic acid and hydroxy acid monomers in an appropriate medium. Fatty acids are suitable candidates for the preparation of biodegradable polymers, as they are natural body components and nontoxic [4]. Manipulation of mechanical and physical characteristics of these polymers can be achieved by variation of polymer composition and architectures. Star-shaped polymers consist of at least three linear polymeric chains radiating from one single multifunctional branched point [5,6]. One of the promising materials for multifunctional branched point is castor oil. Castor oil is natural oil which can obtain by extracting or expressing the seed of a plant which has the botanical name *Ricinus communis* of the family *Eurphorbiaceae* [7]. Chemically, castor oil is a triglyceride of fatty acids. About 90% of the fatty acid of this glyceride consists of ricinoleic acid and the remaining 10% is oleic and linoleic acids. Ricinoleic acid is an 18-carbon acid having a double bond between the 9-10 carbon atom position and a hydroxyl group on the 12th carbon atom. This combination of hydroxyl group and unsaturation occurs only in castor oil. The main feature of star-shaped polymers, make them different from the linear analogues of identical molar masses (M_n), is their compact structure (smaller hydrodynamic volume and therefore lower viscosity) and the multiple functionality that is useful in some of their applications. Star-shaped polymers are called homostars when all arms have the same chemical structure. Final properties of the resulting star-shaped polymers may be adjusted by choosing the respective chemical structure of an arm and core, depending on the required application [8].

2. Experimental

2.1. Materials

Monomer (3*S*)-*cis*-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione (L-Lactide), 98% (purity) was purchased from Sigma-Aldrich, Wisconsin. Castor oil (CO) having the hydroxy number (OH_#) 170 mg KOH/g and acid value 1.27 mg KOH/g was supplied from Merck Chemical Co. Trifluoromethanesulfonic acid, CF₃SO₃H (triflic acid) density 1.696 g cm⁻³ at 25 °C (purity 99%) was from Sigma-Aldrich. Dichloromethane and tetrahydrofuran were high-performance liquid chromatography grade. Solvents were purchased from Merck Chemical Co. Solvents, dichloromethane, were dried and collected by distillation before use. L-lactide was recrystallized from methanol for at least three times to remove as much impurity as possible, because lactide intensively absorb moisture that affects the polymerization. Initiator use as received.

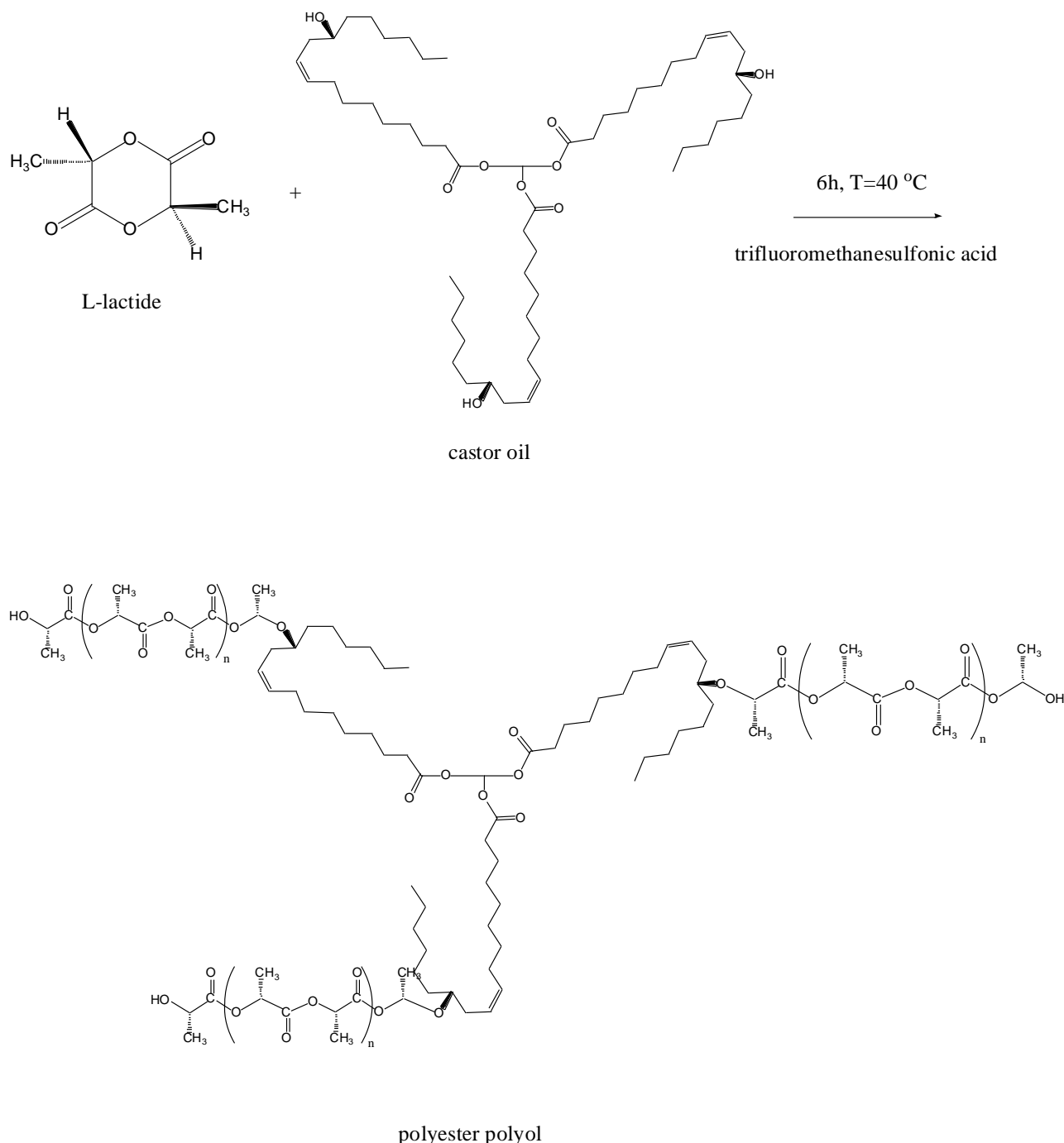
2.2 Synthesis of polyester polyol

Polyester polyols were prepared using enantiomeric L-lactide and castor oil as initiator. Polymerization was carried out in dichloromethane solution, in an exhaustively nitrogen-purged, flame-sealed three necked flask glass reactor equipped with magnetic stirrer. The monomer L-lactide was first charged into the reactor under nitrogen atmosphere and then solvent was added. After monomer dissolving trifluoromethanesulfonic acid (0.5 v/v) was added in reaction mixture which kept at room temperature for 3 h. After that the temperature was raised to 40 °C and polymerization was performed under nitrogen next 3 h. After that reaction mixture was effused in mold and dried at 70 °C for 1 h. In the method described briefly above poly(lactide) chains with hydroxyl (–OH) end-groups are formed, Scheme 1. Hydroxyl groups could then be transformed into

other end-groups (e.g. the more stable ones) or used in constructing more complicated architectures. The formulations used for the polyester synthesis are given in Table 1.

Table 1 Compositions of polyester polyols

Sample name	L-lactide (g)	Castor oil (g)	Targeted molecular weight
PE-ol-3000	9.00	1.00	3000
PE-ol-4000	12.00	1.00	4000
PE-ol-5000	15.67	1.00	5000
PE-ol-6000	19.00	1.00	6000



Scheme 1 Structure of polyester polyol synthesized by cationic polymerization

2.3 Characterisation of prepared samples

Hydroxyl number of synthesized polyester polyols was measured by following method: in 25 ml solution of acetic anhydride and pyridine (12 ml acetic anhydride and 500 ml pyridine) placed 2 g of sample. Solution was heating 1h and washed with water and methanol. After cooling, mixture was titrated with 1M alcoholic solution of KOH (with phenolphthalein as indicator). Solution was titrated till appearing pink color. Three measurements were performed for samples and blank probe and average value was used.

Acid value of synthesized polyester polyols was measured by titration of samples solution in acetone (2g sample in 50 ml acetone) with 0,1M alcoholic solution of KOH (with phenolphthalein as indicator). Solution was titrated till appearing pink color. Three measurements were performed for samples and blank probe and average value was used.

The characterization of molecular structure of obtained materials was carried out by FTIR Bomem Hartmann & Braun MB-series. Samples were milled with KBr (0.5 mg of the sample with 150 mg of KBr) and formed tablets under vacuum press. Recording was performed in the band ranged from 400 to 4000 cm^{-1} .

The molecular weights of obtained polymers were determined by gel permeation chromatography, GPC, using Agilent 1100 Series system with refractive index, RID 1200, and diode array, DAD, 1200 (recording at 212 nm) detectors. Used column ZORBAX PSM 300, 250 \times 6.2 mm, 5 μm , covered molecular mass range 3×10^3 – 3×10^5 g/mol and operated at temperature 25 $^{\circ}\text{C}$. Tetrahydrofuran was used as eluent (flow 1 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$). Sample injection volume was 10 μl . The average molar masses, M_n , M_w and polydispersity index Q were determined by software Agilent ChemStation. Poly(styrene) standards were used to make calibration curve.

Vapour pressure osmometry was used for molecular weight determination of synthesised polyester polyols. Measurement was performed on apparatus VPO Knauer, in solution chloroform, at 40 $^{\circ}\text{C}$, using benzil as standard.

Thermal properties of the samples were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) using Setaram 151R instrument (softver SETSOFT 2000 from Setaram).

3. Result and discussion

The average molecular weights (M_n , M_w) and polydispersity Q of the obtained polyester samples were determined by GPC and VPO measurements and are given in Table 2. The samples had a relatively narrow polydispersity. The M_n values obtained by GPC, VPO and hydroxyl number calculation were in correlation with targeted molecular weights, which confirm that used polymerization technique is suitable for star shaped polyester synthesis.

Table 2. Mean molar masses M_n , M_w and polydispersity index Q for poly(L-lactide) synthesized by different method (determined by GPC, VPO and hydroxyl number calculation)

Sample name	M_n , g mol^{-1} (GPC)	M_w , g mol^{-1}	M_n , g mol^{-1} (VPO)	M_n , g mol^{-1} (OH#)	Q
PE-ol-3000	3280	3490	3000	3356	1.06
PE-ol-4000	4390	4510	4100	4025	1.02
PE-ol-5000	4550	4700	5200	5132	1.03
PE-ol-6000	4990	5300	5900	6587	1.06

The molecular structures of synthesized polymers were estimated by FTIR methods. In the FTIR spectrum of polyester, Figure 1, asymmetrical valence vibrations of C-O-C of the aliphatic polylactide chain were shifted at 1187 cm^{-1} , and symmetrical valence vibrations of C-O-C of the aliphatic chain 1090 cm^{-1} , compared with bands at 1276 and 1099 cm^{-1} , which appeared in monomer L-lactide. Bands at 1455 and 1383 cm^{-1} originated from asymmetric and symmetric

bending vibration of C-H from CH₃, respectively and bend at 1271 cm⁻¹ from the overlap C-H bending vibration and C-O-C stretching vibration, were also detected. Band from valence vibration of C=O of aliphatic ester splits at two bands, at 1758 cm⁻¹ (in poly(L-lactide) chains), and at 1745 cm⁻¹ (in castor oil).

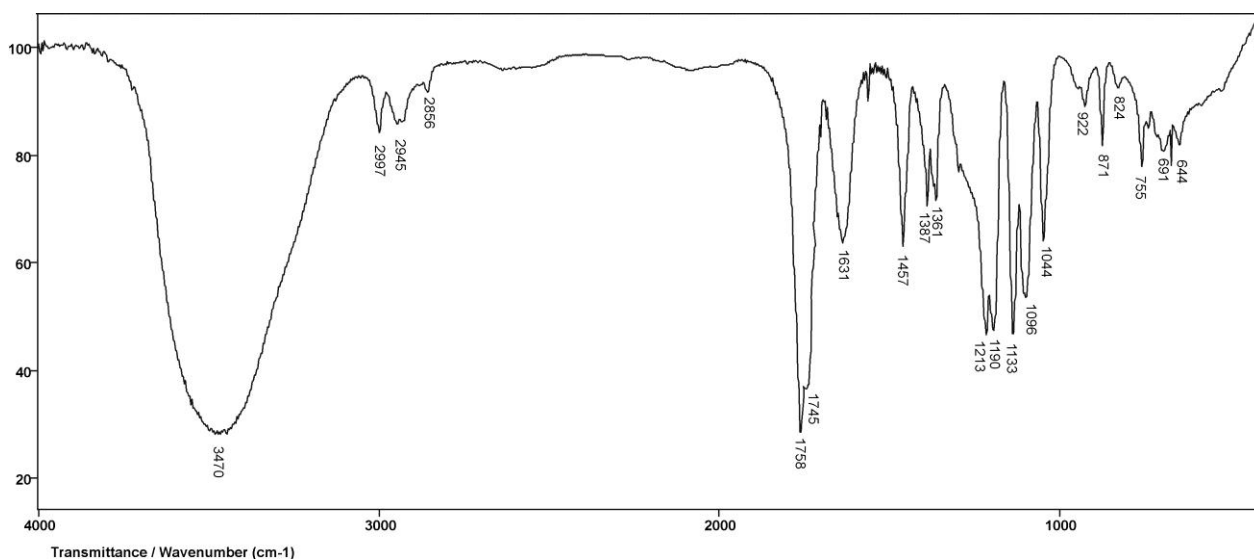


Figure 1. FTIR spectrum of obtained polyester polyol (sample PE-ol-4000)

The thermal property of final products was studied using DSC. The results were summarized in Table 3. The typical DSC traces, registered for the obtained polyester polyol, are shown in Figure 2. The inflection point at 43.8 °C (*T_g*) corresponds to the glass transition of sample PE-ol-5000. For all synthesized samples was observed crystallization and melting from poly(L-lactide) arms. As expected melting temperature of samples increased as molecular masses of poly(L-lactide) arms increase.

Table 3. The DSC data of different polyester polyol samples

Sample name	<i>T_g</i> (°C)	<i>T_c</i> (°C)	<i>T_m</i> (°C)
PE-ol-3000	45.5	86.4	130
PE-ol-4000	44.2	82.1	130.8
PE-ol-5000	43.8	91	133.2
PE-ol-6000	40.6	83.3	134.6

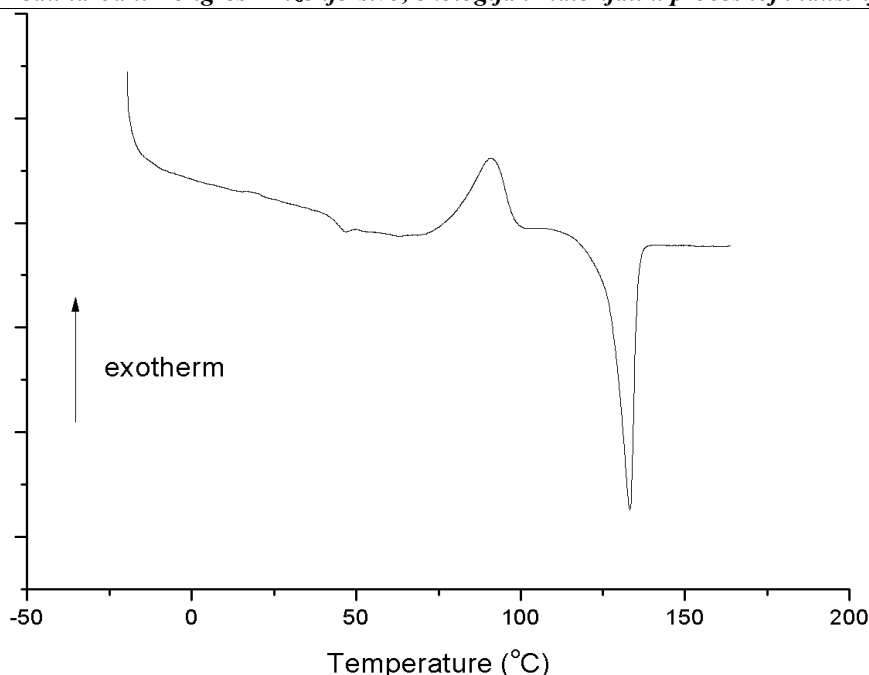


Figure 2. DSC thermogram of sample PE-ol-5000

4. Conclusions

Star-branched polyester polyol can be obtained by polymerization of L-lactide, using, as an initiator, castor oil that has at least three hydroxyl groups in its molecule. Used polymerization method can be a fundamental technique for producing a low-melting polyol derived from renewable resources, which can be used in various applications such as the raw materials for resins. This polyester polyol is derived from renewable resources, and, thus, it is highly excellent in view of its effectiveness in protecting the global environment and preventing fossil resources from being depleted. The polyester polyol has low crystallinity and a low melting point, so that its working properties is good when used in various medical and pharmaceutical applications.

Literature:

1. Peppas N.A., Langer R., New challenges in biomaterials, *Science* 1994, 263, 1715–1720.
2. Langer R., Vacanti J.P., Tissue engineering, *Science* 1993, 260, 920–926.
3. Langer R., Tissue engineering: A new field and its challenges, *Pharm. Res.* 1997, 14, 840–841.
4. Domb A.J., Maniar M. Absorbable biopolymers derived from dimer fatty-acids. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1993, 31, 1275–1285.
5. Bywater S. Preparation and properties of star-branched polymers. *Adv Polym Sci* 1979, 30, 89–116.
6. Guo A., Liu G., Tao J. Star polymers and nanospheres from crosslinkable diblock copolymers. *Macromolecules* 1996, 29, 2487–93.
7. Kirk-Othmer, 1979. Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 5. John Wiley & Sons, New York
8. Rempp P.F., Lutz P.J. Star-shaped polymers. In: Salamone JC, editor. Polymeric materials encyclopedia, vol. 10. Boca Raton: CRC Press; 1996. p. 7880–5.
9. Ke T., X. Sun, Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) blends, *J Appl Polym Sci*, 2001, 81, 3069–3082.



COMBUSTION IN CEMENT ROTARY KILN AS POSSIBILITY FOR HYDROCARBON SLUDGE TREATMENT

МОГУЋНОСТ ТРЕТМАНА ГУДРОНА СПАЉИВАЊЕМ У ЦЕМЕНТИМ ПЕЋИМА

Sasa Dunovic¹, Sinisa Cukut¹, Nebojsa Knezevic¹

¹ Civil Engineering Institute "IG" LLC, Banja Luka, RS/BiH

¹ Институт за грађевинарство „ИГ“ Д.О.О., Бања Лука, РС/БиХ

Abstract

The hydrocarbon sludge is mixture of oil residue, tar and sulfuric acid, with some heavy metals and poly-halogenated hydrocarbons formed during regeneration of used oils with sulfuric acid as well as from treatment of certain petroleum fractions with sulfuric acid.

For combustion of hydrocarbon sludge material or materials with similar characteristics are used different technologies in the world, but only few of them are proven as environmentally safe and economically acceptable at the same time.

Извод

Гудрон је отпадна смјеса остатака уља, катрана и сумпорне киселине, са примјесима тешких метала и полихалогенизованих угљоводоника настала приликом регенерације отпадних уља сумпорном киселином као и од обраде појединих фракција нафте сумпорном киселином.

За спаљивање рафинеријског отпадног материјала или материјала сличних својстава у свијету су употријебљене различите технологије, али се изузетно мали број показао безбједним за животну средину и истовремено економско прихватљивим.

1. УВОД

„Рафинерија нафте“ А.Д. Босански Брод и „Рафинерија уља“ А.Д. Модрича су крајем 2009. године покренуле иницијативу коначног рјешавања наслијеђеног проблема гудронског отпада који се налази депонован у овим стратешким привредним субјектима и њиховој околини.

Гудрон је црна желатиозна масна отпадна материја, смјеса остатака уља, катрана и сумпорне киселине, са примјесима тешких метала и полихалогенизованих угљоводоника настала приликом регенерације отпадних уља сумпорном киселином као и од обраде појединих фракција нафте сумпорном киселином, при чему се извлаче незасићени угљоводоници, једињења метала и органски хлориди. Ови отпадни материјали садрже, осим органских једињења, различите киселинске

остатке, неорганске материје, једињења сумпора, полимеризоване материјале и друго.

Узроци појаве киселог гудрона приликом киселе рафинације међупродуката нафте су у примјени концентрисане сумпорне киселине за постизање киселе екстракције средине у процесу дораде појединих рафинеријских продуката[1].

Процеси код којих се у рафинеријској технологији користи поступак киселе рафинације су:

- производња бензина,
- производња базних уља, керозина и парафина,
- рерафинација употребљених уља.

Недовољна еколошка освијештеност о штетности гудрона по животну средину, а самим тим и људско здравље, условила је неконтролисано одлагање овог отпада у индустријском кругу рафинерија, али и ван њих што је посебан проблем у Модричи пошто се главнина овог отпада налази депонована ван круга Рафинерије, у непосредној близини насеља Гаревац.

Поред гудронског отпада предметна одлагалишта су послужила за дугогодишње одлагање и других специфичних врста отпада сличног карактера, као што су: филтер погача, отпадни талози из сировинских и продуктних резервоара, отпади из производних процеса, отпадни полупроизводи, отпади из процеса чишћења погона, муљ из постројења за обраду отпадних вода, па чак и чврсти метални замашћени отпад.

Да би се отклонила ова опасност по животну средину и људско здравље, извршени су истражни радови на локацијама ових одлагалишта који су обухватили бушење и узимања узорака гудрона и земљишта, физичко-хемијске анализе истих, геофизичка и геодетска истраживања и снимања одлагалишта, а све као подлога и полазна основа за израду Плана за коначно збрињавање гудрона и контаминираног земљишта.

2. ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА И САСТАВ ГУДРОНА

Узети узорци отпада и земљишта подвргнути су обимним физичко-хемијским анализама према стандардизованим методама анализа у складу са европским нормативима у лабораторији „Chemica“ s.r.l., Societa di Servizi Analisi Chimiche e Ambientali Viale Cadorna, Италија.

Табела бр. 1 Хемијски састав гудрона

Рб.	Параметар анализе		Мјер. Једи.	Узорак 1 површ.	Узорак 2 течни	Узорак 3 1,5 m	Узорак 4 2,0 m	Узорак 5 4,1 m	Узорак 6 4,7 m
1.	рН вриједност			6,4	6,3	1,9	1,7	3,1	3,3
2.	Садржај влаге		%	38,7	99,7	33,9	28,9	24,1	22,1
3.	Садржај пепела		%	40,1	0,0	26,8	29,9	58,6	72,3
4.	Концентрације тешких метала	Cu	mg/kg	31,6	0,25	11,8	13,1	27,5	33,4
		Cr	mg/kg	139,6	< 0,1	36,8	39,1	74,9	85,6
		Tl	mg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
		Cd	mg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
		V	mg/kg	19,8	< 0,1	13,6	1,3	21,3	28,9
		Pb	mg/kg	21,6	0,003	15,8	20,7	97,9	101,8
		As	mg/kg	< 0,1	< 0,1	2,4	2,2	1,6	1,2
		Sb	mg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
		Sn	mg/kg	0,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
		Ni	mg/kg	78,9	< 0,1	22,8	30,6	47,2	59,8
	Zn	mg/kg	82,9	0,44	44,9	49,7	97,14	118,9	
5.	Концентрације PCB		mg/kg	< 0,1	< 0,01	0,4	0,4	0,5	0,55
6.	Концентрација цијанида		mg/kg	< 0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,01
7.	Укупни садржај сумпора, S+SO ₄ ²⁻		%	3,72	1,8	28,6	23,8	16,2	12,8
8.	Укупни садржај сулфата, SO ₄ ²⁻		mg/kg	809,8	98,6	49354,02	69120,45	9540,4	7864,1
9.	Укупни садржај нитрата, NO ₃ ⁻		mg/kg	53,63	< 1	4,6	5,0	< 1	< 1
10.	Укупни садржај нитрита, NO ₂ ⁻		mg/kg	0,92	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
11.	Укупни садржај хлора		mg/kg	3,58	6,1	4,1	5,0	99,6	78,7
12.	Укупни садржај флуора		mg/kg	22,8	0,9	26,95	32,22	1,1	0,9
13.	Укупни садржај брома		mg/kg	< 0,1	2,7	< 0,1	< 0,1	< 1	< 1
14.	Калорична вриједност		kcal/kg	2186,0	-----	3681,0	3630,0	2066,0	1988,0
15.	Тотални органски угљеник, TOC		% S.S	16,2	59 mg/L	29,6	26,4	15,4	11,52
16.	Цјелокупни угљоводоници	<12C	mg/kg	134	17,2	201	188,0	151	125,8
		>12C	%	22,85	23,0 mg/L	33,1	31,0	18,3	15,9
17.	Одређивање тачке паљења		°C	132	140	122	125	155	167

На основу истражних радова и Извјештаја о физичко – хемијским својствима класификацији и категоризацији гудронског отпада дошли смо до закључка да предметни отпад спада у групу опасног (хазардног) индустријског отпада, који има шифре 05 01 03*, 05 01 04*, 05 01 07*, 05 01 08*, 05 01 12*, 05 01 15*, 05 01 16, 05 01 99, 17 05 03*, према Правилнику о категоријама отпада са каталогом (Сл. Гласник РС, број 39/05).

3. АНАЛИЗА ДОСТУПНИХ РЈЕШЕЊА И ПРИЈЕДЛОГ НАЈПРИХВАТЉИВИЈЕ ТЕХНОЛОГИЈЕ

Концепт хијерархије управљања отпадом указује да најефективније рјешење за животну средину често јесте смањење стварања отпада. Међутим, тамо гдје даље смањење није практично, производи и материјали могу бити искоришћени поново, било за исту или различиту наmjену. Уколико та могућност не постоји, отпад се даље може искористити за рециклажу или компостирање, или кроз добијање енергије. Само ако ни једна од претходних опција не даје одговарајуће решење, отпад треба одложити на депонију.

Поређење и избор преферираних опција третмана и одлагања отпада унутар одрживе стратегије управљања отпадом морају бити сачињени на реалној основи.

У Плану за коначно збрињавање гудрона и контаминираног земљишта представили смо различите методе и варијантна рјешења коначног збрињавања предметног отпада, урадили смо економску анализу свих варијанти и анализирали за сваку од варијанти предности и недостатке. Обим расположивих опција третмана је широк, али у овом раду осврнућемо се само на могућност третмана гудрона спаљивањем у цементним пећима.

3.1. Спаљивање у цементним пећима

За спаљивање рафинеријског отпадног материјала или материјала сличних својстава у свијету су употријебљене различите технологије, али се изузетно мали број показао безбједним за животну средину и истовремено економско прихватљивим[2].

Прва и најјефтинија могућност спаљивања је спаљивање у индустријским ложиштима и термоенергетским објектима. Ова могућност се често користи због великог броја објеката у свим, па чак и у мање развијеним земљама. Власници тих објеката су увијек заинтересовани добити на спаљивање енергетски богат отпад, а уз то и добро зарадити.

Спаљивање отпада, а поготово опасног отпада у таквим објектима је озбиљан проблем, па је томе потребно тако и приступити. Код таквог спаљивања потребно је имати у виду да је ложиште објекта пројектовано за неку специфичну врсту енергента, који у том простору квалитетно сагоријева у складу са свим прописима.

Третман димних гасова, такође, је прилагођен за пројектовано гориво и технолошки поступак. Поремећај квалитета и врсте горива ремети квалитет сагоријевања, па би цјелокупни процес требало поново оптимизирати и евентуално прерадити ако се жели у том ложишту спаљивати и отпад.

Обрада димних гасова је нужно потребна ради достизања довољно ниских емисијских концентрација полутаната у односу на прописане допуштене емисије Европске уније. У свијету се примјењује више технолошких рјешења за пречишћавање димних гасова. Често се примјењује рјешење које обухвата реактор, филтер чврстих честица, катализатор и колону за прање димних гасова[2].

У цементним пећима производи се тзв. „цементни клинкер“ процесом печења сировинске смјесе састављене од компонената као што су: кречњак, лапорац (глинасти шкриљац), глина, креда и други кречно-силикатни материјали. Поред основних компонената, у сировинској смјеси се појављују и корективне компоненте: пиритна изгоретина, високопећна шљака, боксит и др.

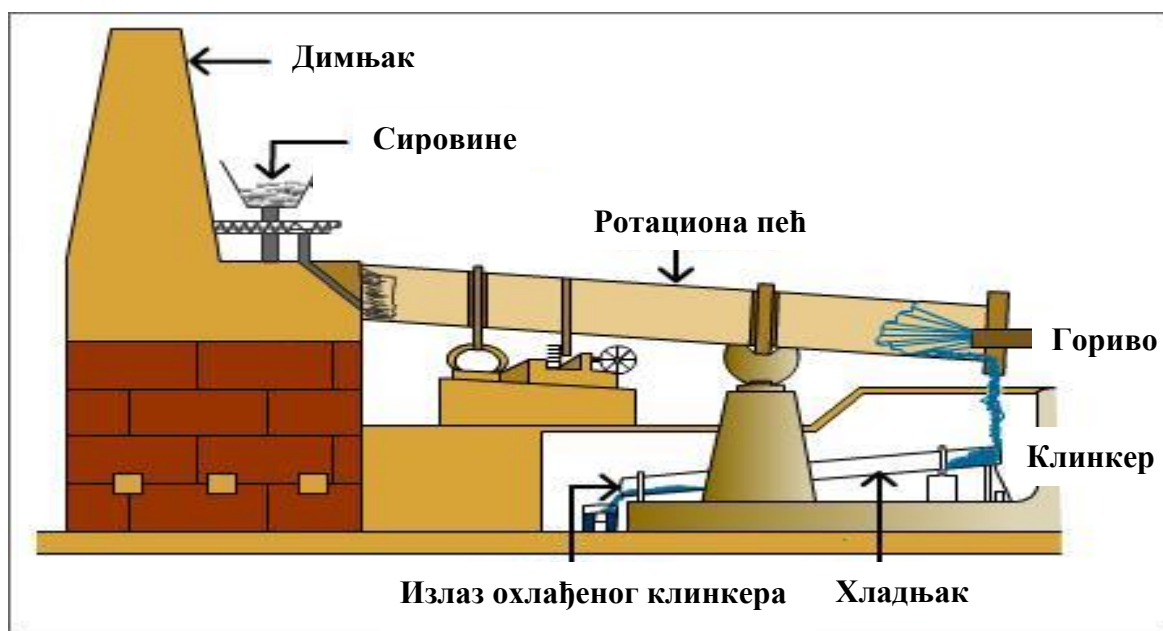
Процес печења обухвата двије основне фазе: фаза разлагања полазних сировинских компонената, у којој се одвијају процеси испаравања, дехидрације и декарбонизације, и фазу формирања и стабилизације минерала клинкера. Основне фазе процеса одвијају се по зонама: зона сушења, зона предгријавања, зона синтеровања и зона хлађења, посматрано у правцу кретања материјала кроз пећ.

Код мокрог поступка производње цементног клинкера сировинска смјеша (сировински муљ) на улазу у пећ садржи 35 до 45 % влаге, што је основни параметар који одређује специфичности конструкције ротационих пећи које се углавном користе за производњу цемента.

На следећој слици шематски је приказана производња цемента коришћењем ротационе пећи. Пећ се састоји од цилиндричног плашта, који је под нагибом од 3 до 5% постављен преко бандажа на ослонце. Ротационо кретање пећи се остварује преко електромотора, редуктора и зупчаника.

Услед обртања и нагиба пећи, материјал који улази у пећ креће се од горњег (хладног) краја ка доњем (топлом) крају пећи.

Кроз главу пећи уводе се гориво и ваздух у пећ у зону гдје се врши сагоријевање. Гасовити продукти сагоријевања и технолошки гасови (угљен-диоксид и водена пара) крећу се у супротном смјеру од кретања материјала. Формирани цементни клинкер излази из пећи у хладњак у коме се у процесу хлађења клинкера врши загријавање секундарног ваздуха. Димни гасови по изласку из пећи пролазе кроз комору за издвајање прашине. А затим се кроз вентилатор у димњак, избацују у атмосферу.



Слика бр. 1 Шематски приказ производње цементног клинкера

Ротационе пећи се употребљавају за спаљивање опасног отпада јер је у њима могуће обрадити чврсти и течни отпад. Пећ се налази под нагибом да би се омогућило мјешање отпадног материјала са ваздухом који циркулише кроз њу. Несагорјели метал и други остаци се избацују као пепео на крају пећи. Ротационе пећи су обично 1,5 до 4 m у пречнику, дужине 3 до 10 m. Обично је однос дужина према пречнику једнака 2 до 8. Брзина ротације се креће од 0,5 до 2,5 cm/s, у зависности од величине пећи. Брзином ротације се може оптимизовати вријеме задржавања материјала у пећи. Системи са ротационим пећима, по правилу, укључују коморе за секундарно сагоријевање да се осигура комплетна деструкција опасног отпада. Температура у комори за накнадно сагоријевање варира од 1 000 до 1 600 °C. Течни отпад се често инјектира директно у комору за сагоријевање[3].

За сагоријевање угљеног праха у ротационим пећима за производњу цементног клинкера у примјени су: једноканални, двоканални и троканални горионици. Код једноканалних горионика ваздух и угљени прах се доводе у пећ кроз једну пећ, тако да су ограничене могућности регулисања дужине и облика пламена. Двоканални горионици састоје се из двије концентрично постављене цијеви (кроз централну цијев удубава се смјеса горива и ваздуха, а кроз периферну ваздух којим се регулишу карактеристике пламена). Троканални горионици представљају новија конструкциона рјешења.

Помоћу ових горионика могуће је удубавање не само угљеног праха, већ и мјешавине чврстих, течних и гасовитих горива. Поред тога, код ове конструкције горионика, могућ је прелаз у току рада са једног горива на друго без поремећаја процеса у пећи[4]. Управо овакав, троканални тип горионика би био подесан за коришћење предметног рафинеријског отпада као горива у процесу производње цементног клинкера. Брзина истицања смјесе горива (а тиме и дужина и облик пламена) регулише се посебним уређајима.

У Босни и Херцеговини постоје двије цементаре У Лукавцу и Какњу. Обе цементаре као гориво у процесу ложења, користе искључиво угаљ, који је у погону мљењења већ припремљен у облику финог праха.

До сада нема практичних искустава с обрадом отпада у цементној индустрији БиХ и поред тога што су обадвије цементаре (Творница цемента Какањ и Фабрика цемента Лукавац) приватизирале од стране Heidelberga i Alas International AG[5].

Творница цемента Какањ за ложење различитих врста горива у пећи, користи управо споменути вишеканални горионик марке „Унитхерм". Исти је снабдевен вентилатором примарног зрака, који даје највећи дио потребног зрака за изгарање[6]. У овој творници проводе се и активности на увођењу јефтинијих алтернативних горива, али првенствено аутогума, као алтернативног горива.

Међутим, за коришћење алтернативних горива у нашој цементној индустрији неопходно је успоставити систем контроле уноса материја, као и емисија постројења. Први пропис с којим се сусреће цементна индустрија код увођења отпада као горива је Закон о заштити животне средине, у коме се наводи потреба прибављања стратешке процјене утицаја на животну средину. Подзаконским актом (Уредба) утврђени су пројекти за које је увијек потребна процјена утицаја на животну средину[5]. Процјена утицаја на животну средину потребна је:

- при већим реконструкцијама постројења,
- за пројекте чији раст производње, употреба енергије, коришћење воде, коришћење простора, емисије или производња отпада у задњих десет година прелази 25% и
- за престанак рада постројења и рушење објеката.

Исто тако, Правилником о условима за рад постројења за спаљивање отпада („Сл. Гласник РС“, бр. 39/05) дефинисани су и услови за сагоријевање отпада који морају бити испуњени уколико се жели одређена врста отпада спаљивати.

Тако на примјер, за инсинерацију течних РСВ (полихлорованих бифенила, који се налазе у значајном проценту и у предметном отпаду) условљавају следеће:

1. Вријеме задржавања РСВ у пећи мора бити двије секунде при $1\ 200\ ^\circ \pm 100\ ^\circ\text{C}$, са 3 % вишка кисеоника или алтернативно, вријеме задржавања 1,5 секунди при $1\ 600\ ^\circ + 100\ ^\circ\text{C}$, са 2 % вишка кисеоника. US EPA захтјева ове услове ради постизања сагоријевања течног РСВ у проценту већем од 99,9999 %.
2. Ефикасност сагоријевања мора бити најмање 99,99 % рачунато на однос концентрације угљен диоксида према концентрацији угљен монооксида у излазном гасу.
3. У инсинератору је неопходно спровести мониторинг и контролу услова рада. Брзина и количина РСВ, дозираног у систем за сагоријевање, мора се мјерити и биљежити у подједнаким интервалима, не дужим од 15 минута. Температура процеса инсинерације мора се, такође, мјерити и биљежити континуално. Рад инсинератора се мора прекинути аутоматски када температура падне испод захтјеване, при прекиду мониторинга, при прекиду мјерења брзине и количине додатог РСВ и уколико падне количина вишка кисеоника испод захтјеване. Као додатак, мора се извести пробно сагоријевање, са мјерењем емисије: кисеоника, угљен монооксида, NO_x , HCl , садржаја укупних хлорованих органских једињења, РСВ и укупне чврсте честице[7].

4. ЗАКЉУЧАК

Иако цементне пећи могу уштедјети енергију сагоревањем течних опасних отпада, трошкови технолошког прилагођавања постројења цементаре, трошкови добијања дозвола за спаљивање опасног отпада у складу са захтјевима заштите животне средине и отпор становништва спречавају ширу примјену овог процеса. Ту се поставља још и питање емисија производа сагоријевања оваквих горива у ваздух и утицаја оваквих горива на квалитет коначног производа, тј. на цијену вођења технолошког процеса производње клинкера уз коришћење отпада како горива.

Типична опрема за контролу загађења ваздуха уз инсинератор (ротациону пећ цементаре) укључује комору за секундарно сагоријевање, течни скрубер, одмагљивач и уређај за контролу емисије финих честица. Уређај за секундарно сагоријевање спрјечава емисију несагорјелих органских материјала. Скрубери физички издвајају чврсте честице, киселе гасове и заостала органска једињења. Ту се најчешће сакупљају и метали који се не могу уништити у процесу инсинерације.

Велике капљице које излазе из скрубера хватају се у одмагљивачу. Коначни степен пречишћавања гаса је уклањање финих чврстих честица које заостају. У ту сврху се најчешће употребљавају електростатички таложници. Вода из скрубера и остаци из других уређаја у овом систему се такође сматрају опасним материјалом и морају бити третирани прије коначног депоновања.

Наша цементна индустрија, а и индустрија у окружењу, тренутно не посједује горе описане системе за контролу загађења ваздуха, па самим тим и не испуњава услове за спаљивање гудронског отпада наших нафтних индустрија. Оваква постројења су за наше услове још увијек изузетно скупа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Марић, Ј.: Техно – економска проблематика регенерација рабљених моторних уља, Загреб, децембар 1984. године;
- [2] Кокаљ, Ф., Самец, Н., Пердија, Б.: Санација гудрона спаљивањем ради заштите околиша, Горива и мазива, Број 42-4, Загреб, 2003., стр. 237-264.
- [3] Јакшић Б., Илић М.: Управљање опасним отпадом, Урабанистички завод Републике Српске, Бања Лука 2000. година;
- [4] Симић, С.: Идејно рјешење за збрињавање отпадног материјала из депонија у насељу Гаревац и Рафинерији Уља Модрича, Модрича, август 2008. Године
- [5] Ђукић, В.: Улога цементне индустрије БИХ у систему управљања отпадом, Заштита материјала 49 број 3, 2008 стр. 40-44.
- [6] План активности за творницу цемента Какањ, Двокут про, Сарајево, 2006
- [7] Правилник о условима за рад постројења за спаљивање отпада (Сл. гласник РС број 39/05).



**ANALYSIS OF QUALITY OF VELDED JOINT OF USt37-2 STEEL OBTAINED BY
WELDING USING ELECTRODE PIVA 18/8/6B**

**ANALIZA KVALITETA ZAVERNOG SPOJA ČELIKA USt37-2 DOBIJENOG
ZAVARIVANJEM ELEKTRODOM PIVA 18/8/6B**

Ž. Blečić¹, A. Vukosavljević², D. Blečić¹, I. Nikolić¹, D. Bajić³

¹ Faculty of metallurgy and technology, Podgorica, ²ElectrodeFactory, „PIVA“ Plužine

³ Faculty of mechanical engineering, Podgorica

¹ Metalurško-tehnološki fakultet Podgorica, Fabrika elektroda „PIVA“ Plužine,

³ Mašinski fakultet Podgorica

zarkob@ac.me

Abstract

Welding of USt 37-2 steel has been carried out using electrode PIVA 18/8/6B with different welding energy inlet (reduced and enlarged is recommended).Analysis of macrostructure and microstructure, hardness and strength test of metal weld and complete velded joint have been done.

Hardness and tensile strength of metal weld are slightly increased upon increase of quantity of inlet energy. Microstructure of metal weld in all investigated cases is dendrite, and certain quantity of carbides is present at the boundary of ferrite grain. With increase of welding energy inlet, size of ferrite grain is increasing. In the case of welding with reduced energy, presence of defect like slag, non-welded site and so on.

On the basis of analysis of results, conclusions about quality of velded joint of certain steel with mentioned electrode are given.

Keywords: weldability, welding energy, strength, hardness

Izvod

Zavarivanje čelika USt 37-2 vršeno je elektrodom PIVA 18/8/6B sa različitim unosom energije zavarivanja (preporučena umanjena i uvećana).

Izvršena je analiza makro i mikro strukture, čvrstoće i tvrdoće metala šava i zavarenog spoja kao cjeline.

Sa povećanjem količine unešene energije neznatno se smanjuje tvrdoća šava i zatezna čvrstoća. Mikrostruktura metala šava u svim ispitivanim slučajevima je dendritna, a po granicama feritnih zrna prisutna je određena količina karbida. Sa povećanjem unešene energije zavarivanja povećava se veličina feritnih zrna. Pri zavarivanju umanjenom energijom u metalu šava prisutne su greške tipa šljake, neprovara i sl.

Na osnovu navedenih ispitivanja i analize rezultata dati su zaključci o kvalitetu zavarenih spojeva datog čelika sa navedenom elektrodom.

Ključne riječi: zavarljivost, energija zavarivanja, čvrstoća, tvrdoća

Uvod

Ocjena kvaliteta zavarenog spoja, posebno metalurška je značajan podatak o ponašanju bilo osnovnih ili dodatnih materijala tokom zavarivanja. Ona je potrebna u svim fazama od projektovanja hemijskog sastava, osvajanja tehnologije izrade i prerade, do ponašanja tokom zavarivanja uz odabrane parametre zavarivanja i eksploatacije zavarenog spoja.

Primjena dodatnih materijala za oblikovanje visokoodgovornih konstrukcija putem zavarivanja nameće potrebu za detaljnim ispitivanjima u cilju ocjene kvaliteta spoja. Sve navedeno može se najbolje objasniti pojmom zavrljivosti. Pojam zavrljivosti se može definisati kao skup tehnoloških osobina osnovnog metala koje određuju njegovo ponašanje na promjene koje se pri zavarivanju javljaju i sposobnost osnovnog i dodatnog materijala da pri optimalnoj tehnologiji zavarivanja obrazuju spojeve, koji garantuju siguran rad konstrukcije. Kako zavrljivost nije osobina koja se može jednoznačno mjeriti, to je bliže definišu način i režim zavarivanja, sastav i struktura dodatnog materijala, obloga i jezgro elektrode, odnosno sastav praha ili zaštitnog gasa[1-3].

Definisanje kompleksnog pojma zavrljivosti ujedno i ocjena kvaliteta zavarenog spoja, obavlja se putem serije ispitivanja koja određuju osnovne pokazatelje zavrljivosti, a to su:

- * otpornost metala šava (M.Š.) i zone uticaja toplote (ZUT-a) na obrazovanje prslina (tople, hladne...),
- * otpornost osnovnog materijala (O.M.), ZUT-a, metala šava i zavarenog spoja u cjelini prema prelazu u krto stanje (određivanje prelaznih temperatura krtosti, ispitivanja na niskim temperaturama, udarna ispitivanja, dijagrami analize loma, parametri mehanike loma),
- * mehaničko-tehnološka karakterizacija metala šava i zavarenog spoja u cjelini (određivanje čvrstoće spoja i metala šava, uglova savijanja, žilavosti, tvrdoće kroz presjek spoja, mikro i makrostrukturna analiza).

Ispitivanja u ovom radu su urađena u cilju ocjene kvaliteta spoja nastalog zavarivanjem čelika USt 37-2, obloženom elektrodom oznake Piva 18/8/6B. U pitanju je visokolegirana bazična elektroda koja se koristi za zavarivanje široke lepeze austenitnih i feritnih čelika. Ova se elektroda podvrgnula seriji testova za ocjenu zavrljivosti, sa jedne strane da bi se potpuno okarakterisala i time ocijenile njene maksimalne mogućnosti, odnosno da se odredi maksimalna rezerva koju ona može da pruži čime bi se povećala sigurnost zavarenog spoja i time se smanjio koeficijent sigurnosti kojim se opterećuju zavarene konstrukcije.

Tokom zavarivanja spojeva iz kojih su izrađivane epruvete za ispitivanje kao i tokom zavarivanja tehnoloških proba praćeni su svi relevantni parametri zavarivanja, praćen je nivo količine unešene energije, koja je varirala u zavisnosti od odabranih parametara zavarivanja, struje $I(A)$, napona $U(V)$, brzine zavarivanja.

U ovom radu su izabrane tehnološke probe koje su selektivne za dodatne materijale ove klase. Promjena tvrdoće kroz presjek zavarenog spoja sa tehnoloških proba kao i metalografska analiza je sprovedena radi dobijanja kompletne slike o ponašanju dodatnog materijala tokom promjena koje se odvijaju u strogim uslovima zavarivanja koji vladaju u tehnološkim probama.

2. Eksperimentalni dio

U cilju ocjene tehnološke i metalurške zavarljivosti odabranog dodatnog materijala i kvaliteta čitavog spoja kao cjeline, izvršena su ispitivanja mehaničkih i strukturnih karakteristika dodatnog materijala i zavarenog spoja.

2.1. Materijal za ispitivanje

Kao osnovni materijal korišćen je konstrukcioni čelik oznake, USt 37-2 (atest br. 62632, proizvođača U.S.S. Smederevo). Hemijski sastav i mehaničke osobine osnovnog metala dati su u tabelama broj 1 i 2.

Tabela 1 . Hemijski sastav osnovnog materijala

Materijal	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	M _o [%]	Al [%]	Cu [%]	Ni [%]	Ti [%]	V [%]	N [%]
USt 37-2	0.13	0.13	0.6	0.1	0.07	0.02	/	0.35	0.03	0.02	0.001	0.02	0.008

Tabela 2. Mehaničke osobine osnovnog materijala

Materijal	Granica Tečenja R _{p0.2} [MPa]	Zatezna Čvrstoća R _m [MPa]	Izduženje A ₅ [%]	Kontrakcija Z [%]	Tvrdoća (HB 30)	Energija Udara KV [J]
USt 37-2	225-235	340-470	21-26	/	/	27

Dodatni materijal za zavarivanje je obložena elektroda bazičnog tipa Piva 18/8/6B. Ova obložena austenitna elektroda namijenjena je za zavarivanje visokolegiranih nerđajućih Cr-Ni čelika, raznorodnih čelika, za navarivanje djelova koji su pri eksploataciji izloženi koroziji i habanju [4]. Prečnici odabranog dodatnog materijala za zavarivanje su: Ø2,5 mm i Ø 3,25 mm.. Hemijski sastav i mehaničke osobine metala šava dati su u tabelama 3 i 4.

Tabela 3. Hemijski sastav metala šava

Materijal	C[%]	Mn[%]	Cr [%]	Ni[%]
Piva 18/8/6B	0,12	6	18	8

Tabela 4. – Mehaničke osobine metala šava

Materijal	Granica tečenja R _{p0.2} [%] [MP _a]	Zatezna čvrstoća R _m [MP _a]	Izduženje A5 [%]	Žilavost A _v [J] + 20°C
Piva 18/8/6B	350	590-690	30	80

Probne ploče osnovnog materijala bile su dimenzija 400x120x12 mm. Temperatura predgrijavanja osnovnog materijala bila je 60° C. Dodatni materijal je sušen na t = 300° C u trajanju 2 h. Zavarivano je sa tri vrijednosti unešene energije za dati prečnik elektrode (preporučena energija proizvođača elektrode, energija 30 % manja od preporučene i energija 30% veća od preporučene). Zavarivanje je uradjeno sa parametrima zavarivanja definisanim

količinom unešene energije zavarivanja, koja je iznosila prosječno 7,16 („0“), 8,45 („1“) i 9,70 („2“) KJ/cm.

2.2. Metode ispitivanja

Ispitivanja zavarenih spojeva obuhvatala su: određivanje mehaničkih karakteristika zatezanjem i savijanjem, ispitivanja tvrdoće i metalografska ispitivanja.

3. Rezultati ispitivanja i analiza rezultata

3.1. Rezultati ispitivanja zateznih karakteristika

Rezultati ispitivanja zateznih karakteristika metala šava i zavarenog spoja kao cjeline dati su u tabelama 5 i 6.

Tabela 5. – Zatezne karakteristike MŠ

Unijeta energija	(a × b) mm ² a b	F ₀ [mm ²]	Max.sila zatezanja P _m [KN]	Zatezna čvrstoća R _m [MPa]	Mjesto prekida	Napomena
0	20.4 / 9.49	182.99	107.91	593.5	M.Š	Šljaka 5 %
1	20.03 / 9.96	199.6	132.55	664.5	O.M	
2	20.03 / 10.03	200.97	117.31	583	O.M	

Napomena: 0 – energija manja 30% od preporučene energije zavarivanja

1 – preporučena energija zavarivanja

2 – energija veća 30% od preporučene energije zavarivanja

Tabela 6. Zatezne karakteristike zavarenog spoja kao cjeline

Unijeta energija	(a×b) mm ² a b	F ₀ (mm ²)	Maksimalna sila zatezanja P _m [KN]	Zatezna čvrstoća R _m [MPa]	Mjesto prekida	Napomena
0	24.98 / 9.71	255.8	136.84	534	M.Š	Neprovar 20 %
1	25.19 / 9.57	241.13	134.9	559	O.M	
2	25.19 / 9.62	242.34	112.20	462	OM.	

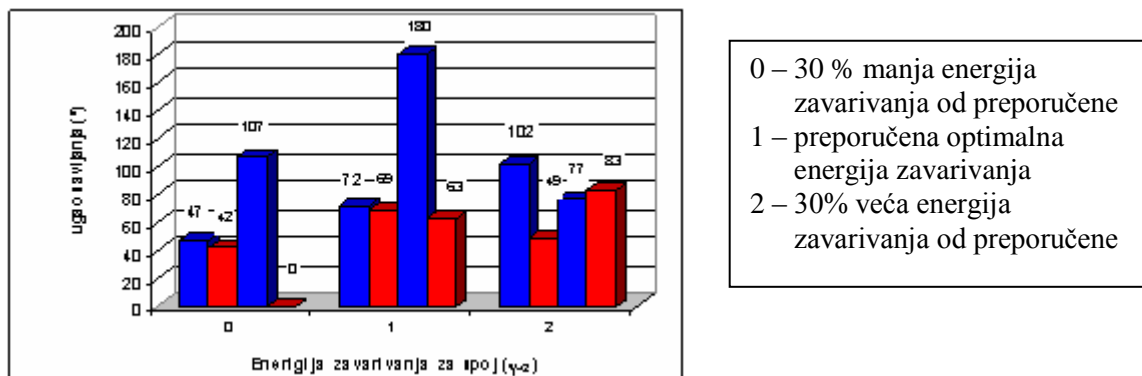
Napomena: 0 – energija zavarivanja manja 30% od preporučene

1 – preporučena energija zavarivanja

2 – energija zavarivanja veća 30% od preporučene

Vrijednosti čvrstoće zavarenog spoja kao cjeline određivane su na epruvetama sa paralelnim bokovima i iznose 462-559 MPa, u zavisnosti od količine unešene energije. Interesantno je primjetiti da je do preloma u većini slučajeva došlo u OM a ne u MŠ, i ako je epruveta tako projektovana da se njen najtanji dio nalazi upravo u MŠ. Pri zavarivanju energijom umanjenom 30 % u MŠ je prisutna velika količina grešaka zavarivanja tipa šljake, neprovar i dvoplastnosti

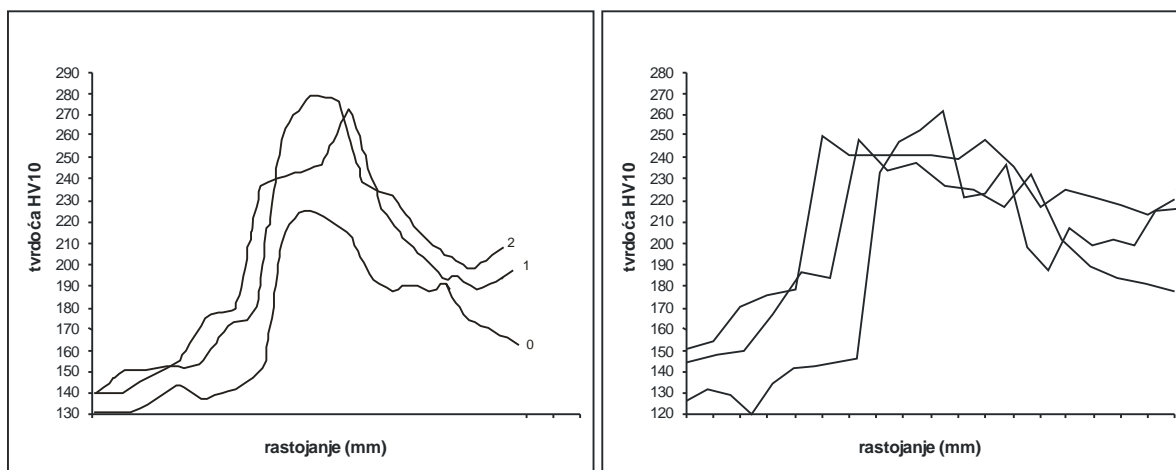
tako da se ovi spojevi ne mogu smatrati validnim. Međutim, čak i u ovim slučajevima su vrijednosti zateznih karakteristika na potrebnom nivou.



Slika 1. Uticaj energije zavarivanja na ugao savijanja

Ispitivanje savijanjem je pokazalo da postoje bitne razlike u ponašanju pri savijanju oko korjena i oko lica šava. Ugao savijanja od 180° oko lica dobijen je kod epruveta za preporučenu unešenu energiju. Smatra se da je rezultat povoljan kada je ugao pojave prve prsline veći od 120° za savijanje oko korjena [1-3,5].

Raspodjela tvrdoće kroz zavarene sučeone spojeve data je na slici 2



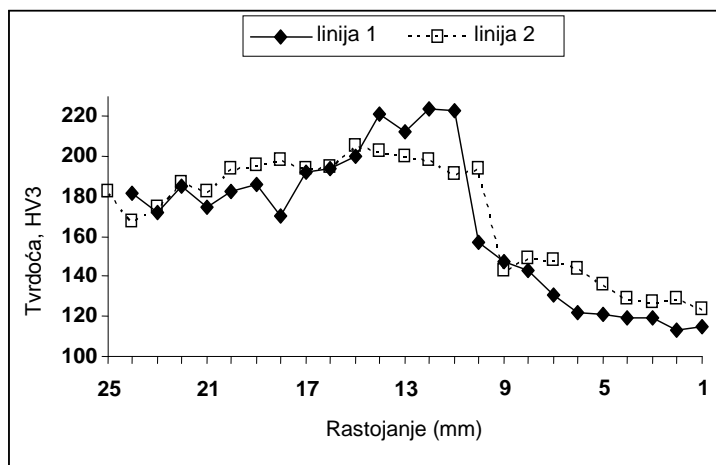
Spoj α - γ raspodjela tvrdoće u nivou korjena metala šava

Spoj α - γ raspodjela tvrdoće u nivou lica metala šava

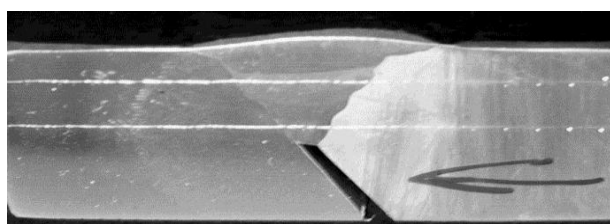
Napomena: uzorak 0, energija zavarivanja umanjena 30 % , uzorak 1, preporučena energija zavarivanja, uzorak 2, energija zavarivanja uvećana 30 %

Slika 2. Raspodjela tvrdoće u zavisnosti od količine unešene energije

Izgled karakterističnih poprečnih presjeka Y probe sa raspodjelom tvrdoće kroz zavareni spoj dati su na slici 3.



(a)



(b)

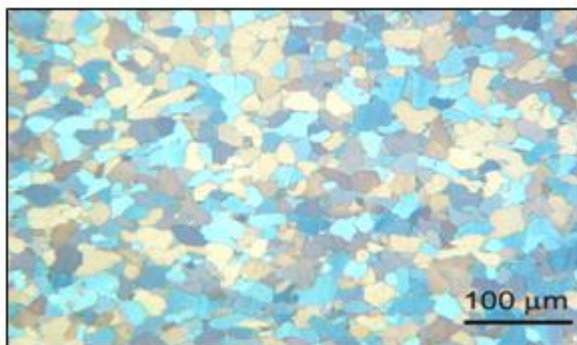
Napomena: uzorak 0, energija umanjena 30 %, uzorak 1, preporučena energija uzorak 2, energija uvećana 30 %

*Slika 3. – Spoj X6CrNiMoTi 1810 / USt 37-2: a) raspodjela tvrdoće po presjeku
b) makro izgled presjeka*

Tvrdoća metala šava se kreće u granicama od 207 do 260 HV. Tvrdoću u ZUT-u zbog jako male širine (do 0,8 mm) nije moguće tačno i precizno odrediti. Količina unešene energije pri zavarivanju nema značajnog uticaja na raspodjelu tvrdoće. Pri zavarivanju feritnih čelika ispitivanom elektrodom postižu se garantovane osobine po čitavom presjeku zavarenog spoja, bez obzira na određene skokove tvrdoće u metalu šava, koji bi mogli da izazovu određena lokalna naprezanja. Rezultati ispitivanja tvrdoće potvrđuju rezultate dobijene zatezanjem.

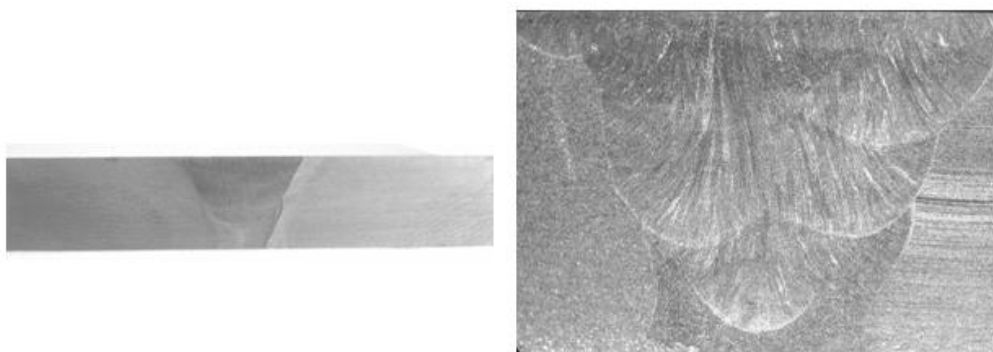
3.3. Rezultati metalografskih ispitivanja

Mikrostruktura osnovnog metala data je na slici 4. Karakterističan makroizgled zavarenih sučeonih spojeva i raspored prolaza dat je na slici 5 i 6.



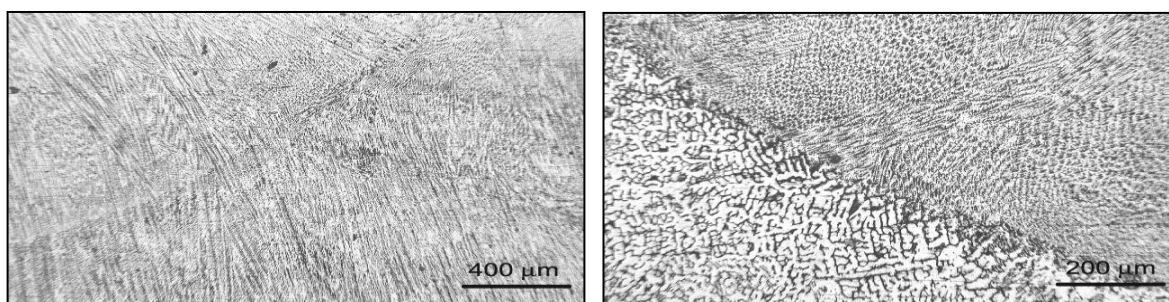
Slika 4. Mikrostruktura osnovnog metala

Mikrostrukturu osnovnog metala karakterišu feritna zrna.



Slika 5. Karakterističan makroizgled sučeonog spoja

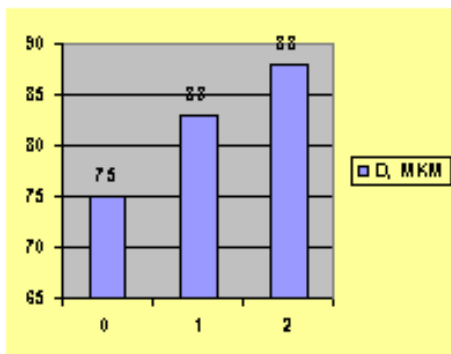
Sa slika 5 i 6 jasno se vide linije stapanja osnovnog i dodatnog materijala, kao i raspored prolaza zavarivanja u metalu šava u odnosu na osnovni metal.



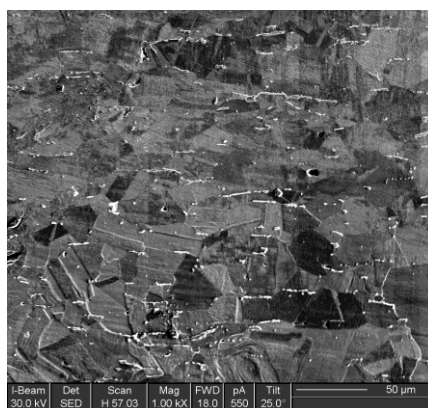
Slika 6. Mikrostruktura sučeonog spoja

Na liniji stapanja osnovnog i dodatnog materijala, jasne su razlike u veličini nastalih dendrita. Kod metala šava prisutni su sitniji, a na liniji stapanja sa osnovnim metalom krupniji dendriti. Kod metala šava uočljiva je dendritna livena struktura.

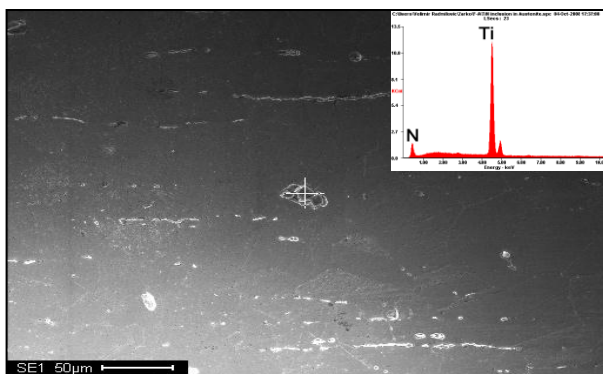
Promjena veličine austenitnog zrna kao i vrsta i količina nemetalnih uključaka u zavisnosti od količine unešene energije zavarivanja data je na slikama 8,9 i 10.



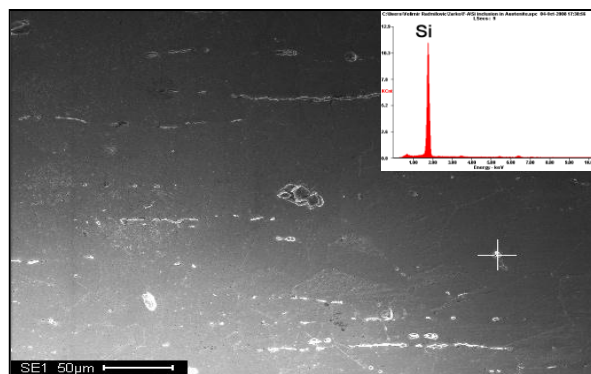
Slika 8. Uticaj energije zavarivanja na veličinu austenitnog zrna



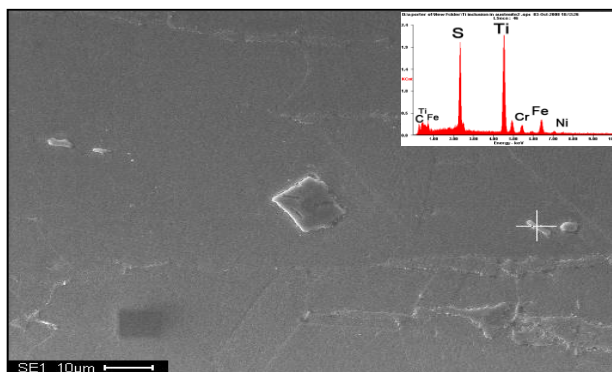
Sl.9. Raspored nemetalnih uključaka u metalu šava



KV 15.0 MAG 913 TILT 0.0 MICRONSPERIXY 0.856

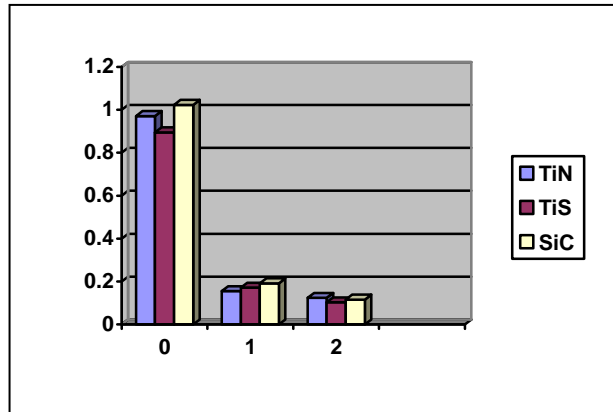


KV 15.0 MAG 913 TILT 0.0 MICRONSPERIXY 0.856



KV 15.0 MAG 3043 TILT 0.0 MICRONSPERIXY 0.257

Sl.10. Tipovi nemetalnih uključaka u metalu šava



Slika 11. Udio nemetalnih uključaka na granici i unutar austenitnih zrna na pozicijama "0", "1" i "2"

Sa slike se vidi, da se sa povećanjem količine unešene energije povećava veličina austenitnog zrna, a smanjuje količina nemetalnih uključaka, kako na granici tako i unutar austenitnih zrna (slika 9). Metalografskim ispitivanjima je ustanovljeno da širina ZUT-a iznosi maksimalno 0,8 mm.

4. Zaključci

U ovom radu su dati rezultati ispitivanja ocjene kvaliteta zavarenog spoja čelika USt 37-2 zavarenog elektrodom PIVA 18/8/6B.

- * Mehaničko-tehnološke osobine (čvrstoća spoja, čvrstoća metala šava, raspodjela tvrdoće kroz presjek spoja) zavarenih spojeva ukazuju da je MŠ najčvršće mjesto zavarenog spoja, bez obzira na količinu unešene energije i kombinaciju osnovnih materijala.
- * Zavarivanje sa energijom umanjenom za 30 % od preporučene je otežano, što je potvrđeno prisustvom znatne količine šljake, neprovara i sl .
- * Za spojeve izložene ispitivanju na savijanje potrebno je korigovati pripremu ivica spoja, odnosno izbjegavati spoj oblika „V“.
- * Duž linije stapanja osnovnog metala i metala šava sa povećanjem količine unešene energije zavarivanja povećava se veličina zrna metalnog šava. Najčešći pojavnici oblici nemetalnih uključaka su uključci titana sa azotom i sumporom, kao i uključci silikatnog tipa. Sa povećanjem količine unešene energije zavarivanja smanjuje se sadržaj nemetalnih uključaka u metalu šava.
- * Rezultati ispitivanja su pokazali da elektroda PIVA 18/8/6 B ima dobru metaluršku zavarljivost i to sa svih ispitivanih aspekata ocjene zavarljivosti. Radi se o dobro izbalansiranoj sastavu elektrode i obloge kao i načinu izrade. Potrebno je uvijek imati u vidu preporuku proizvođača o parametrima zavarivanja.

6. Literatura

1. Hrivnjak I., Zavarljivost čelika, Građevinska knjiga, Beograd, 1982.
2. Radović A., Metalurški i tehnološki problemi zavarljivosti, *Zbornik, Međunarodno sajetovanje - Zavarljivost materijala i metode ispitivanja*, Vranje, Srbija oktobar , 1985,s. 1-9.
3. Grabulov V., Eksperimentalna ocena osobina zavarenih spojeva, Monografija, Treća letnja škola mehanike loma, Mehanika loma zavarenih spojeva, Beograd, 1988 s. 405-420 FEP, Dodatni materijali za zavarivanje, Katalog, Plužine 2006.
4. FEP, Dodatni materijali za zavarivanje, Katalog, Plužine 2006.
5. DuPONT B.Y. J. N., and Kusko C.S., Technical Note: Martensite formation in Austenite / Ferrite Dissimilar Alloys Welds ,Welding Journal, 2007, pp. 51-54.



PULSED IR LASER ABLATION OF POLY(ETHYLENE-CO-ACRYLIC ACID) ZINC SALT

PULSIRACKA IR LASER ABLACIJA POLI(ETILENA-KO-AKRILNE KISELINE)ZINKOVA SO

Jadranka Blazevska Gilev¹, Josef Pola²

¹Faculty of Technology and Metallurgy, "St.Cyril and Methodius" University, 1000 Skopje, R.Macedonia,

²Laboratory of Laser Chemistry, Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova Street 135, 16502 Prague, Czech Republic

¹Tehnolosko-metalurški fakultet, Univerzitet "Sv.Kiril i Metodij",
1000 Skopje, R.Makedonija,

²Lasersko hemiska laboratorija, Institut hemiskih fundamentalnih procesa, Ceska Akademija
Nauka, ul.Rozvojova 135, 16502 Prag, Republika Ceska

e-mail: jadranka@tmf.ukim.edu.mk

Abstract

Pulsed IR laser-induced ablative degradation of poly(ethylene-co-acrylic acid) zinc salt (PEAZn) yields carbon oxides and hydrocarbons (ethene as a major product) and affords ablative deposition of solid ionomeric films in which the initial ratio $-CO_2H/-CO_2Zn$ is decreased due to higher thermal stability of the $-CO_2Zn$ group. The laser-induced process differs remarkably from conventional degradation of similar polyethylene chain-based metal methacrylate ionomers that are known to yield cold ring fraction containing only $-CO_2H$ group. The cleavage of the polyethylene backbone in the laser-induced degradation becomes more important at higher fluences.

The laser deposited films at the different fluences have different morphology.

Key words: Poly(ethylene-co-acrylic acid) zinc salt; Laser ablation; Laser degradation; laser-induced polymer films

Izvod

Pulsiracka IR-laser inducirana ablativna degradacija poli(etilena-ko-akrilne kiseline)zinkova so (PEAZn) daje produkte ugljen okside i ugljovodonici (eten kao glavni product) i ablativni depozit, cvrst ionomerni film gde pocetni odnos $-CO_2H/-CO_2Zn$ opada zbog vece termicke stabilnosti $-CO_2Zn$ grupe. Laserski inducirani proces znatno se razlikuje od konvencionalne degradacije polietilen bazirane metal metilenske ionomere za koje je poznato da proizvode frakcije koje sadrže samo $-CO_2H$ grupe. Cepanje polietilenske verige tokom laser-inducirane degradacije je znacajnije pri visoj jacini lasera.

Laserski film depoziti pri razlicite jacine lasera imaju razlicite morfologije filma.

Ključne riječi: Poli(etilen-ko-akrilna kiselina)zinkova so; laserska ablacija; laserska degradacija; laser-inducirani polimerni filmovi

1. Introduction

Ionomers are primarily ion containing polymers, with a hydrocarbon backbone, having a relatively small number of pendant acid groups that are completely or partially neutralized by the metal ions. Ionomeric polyblends fulfill structural requirements much better than most polymers [1]. Ionomer-silica hybrids have a very fine dispersion of the inorganic phase into the polymer matrix with a significant enhancement in properties such as thermal stability, mechanical properties, solvent resistance, optical and electronic properties, etc [2]. Various researchers have studied the thermal degradation of the ethylene ionomers, initiated by interest in their heat-induced modification and explanation of the effect of the metal ion, are, however, limited to copolymers containing zinc methacrylate units [3]. The major volatile products from conventional degradation of poly(ethylene-co-methacrylic acid)zinc salt are carbon oxides and C₂-C₄ olefins. The cold ring fraction produced at heating to 440 °C contains only CO₂H group, whereas the residue (mainly ZnO) formed at heating to 500 °C contains zinc methacrylate groups, much reduced CO₂H groups and anhydride groups [4]. The mechanism of the conventional degradation is rather complex. It was suggested to begin by side group scission in a carboxylate unit and to involve CO removal and backbone scission to dimethyl ketene [3].

A completely different mode of thermal degradation of polymers can be achieved through polymer heating by IR laser pulses [5]. This specific thermal process occurring within a temperature jump and controlled by kinetic rather than thermodynamic degradation is currently of high interest due to two different reasons. First, the process allows feasible fabrication of various polymeric films that are deposited near the irradiated polymer target due to facile ejection of large macromolecules and/or fragments that can efficiently recombine into various polymeric structures [6-10]. Second, the elimination of heterogeneous steps and kinetic control of the polymer decomposition can result in opening decomposition pathways different from those observed in conventional degradation [10].

In this work we report on pulsed IR laser irradiation of poly(ethylene-co-acrylic acid)zinc salt (PEAZn) and show that this ionomer is laser-decomposed to volatile products and thin films of polymeric materials possessing less e CO₂H groups.

2. Experimental

The irradiation of PEAzn ionomer (0.5-0.8 g of a sample compressed in a tablet) with a TEA CO₂ laser (Plovdiv University) on the P(20) line of 00⁰1→10⁰0 transition (944.19 cm⁻¹) was performed using incident fluence 10–40 J·cm⁻² and repetition frequency 1 Hz. The laser beam was focused by NaCl lenses. The tablet was housed on a bottom of an evacuated (10⁻² mbar) Pyrex vessel (42 ml in volume) equipped with a side arm with rubber septum, a PTFE valve and NaCl window and connected to a vacuum manifold furnished with a vacuum meter. The vessel also accommodated a holder for quartz, KBr and copper substrates.

The volatile products were transferred under vacuum to an IR spectroscopic cell and analyzed by FTIR spectroscopy (Nicolet Impact spectrometer), gas chromatography–mass spectroscopy (Shimadzu QP 5050 mass spectrometer) and gas chromatography (Shimadzu GC 14B chromatograph). The gas chromatographs were equipped with 25 m long Porapak P and were programmed between 30–160 °C. The decomposition products were identified through their mass spectra using NIST library. Quantification of the volatile products performed by FTIR spectroscopy (carbon oxides and ethylene) and gas-chromatography was based on the known GC response factors and on the calibration of FTIR spectra using authentic samples.

The properties of the deposited materials (in total amounts 0.5 mg (fluence 10 J cm⁻²) and 13 mg (fluence 40 J cm⁻²)) were evaluated, after thorough evacuation of the vessel, by FTIR spectroscopy, electron microscopy (a Philips XL30 CP scanning electron microscope with energy depressive analyzer EDAX DX-4 of X-ray radiation) and by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA 310, Scienta, Sweden). The XP spectra of C(1s), O(1s) and Zn(2p_{3/2}) were

measured at high resolution and the ratios of atomic concentrations were determined by correcting the photoelectron peak areas for pertinent cross sections.

With a Microtom (Leica) cutter were cut thin slices of PEAZn from the bulk polymer.

Poly(ethylene-co-acrylic acid), zinc salt (10 wt.% acrylic acid, 2 wt.% Zn) was purchased from Aldrich.

3. Results and discussion

Poly(ethylene-co-acrylic acid), zinc salt shows a very weak and broad absorption band in the region of the irradiation P(20) line (944 cm^{-1}) due to out of plane deformation mode of the -OH group [11] (Fig. 1).

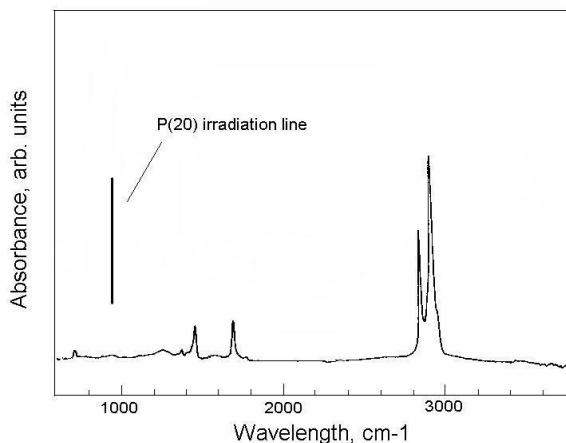


Fig.1. FTIR spectra of PEAZn

The pulsed CO_2 laser irradiation of PEAZn at fluences of 10 and 40 Jcm^{-2} leads to ablation of whitish films and formation of the volatile products. The volatile products are carbon oxides and a variety of hydrocarbons among which ethylene is a major component and methane, ethane, C_nH_{2n} alkenes ($n = 3\div 7$) and alkanes are minor ones (Fig. 2, Table 1).

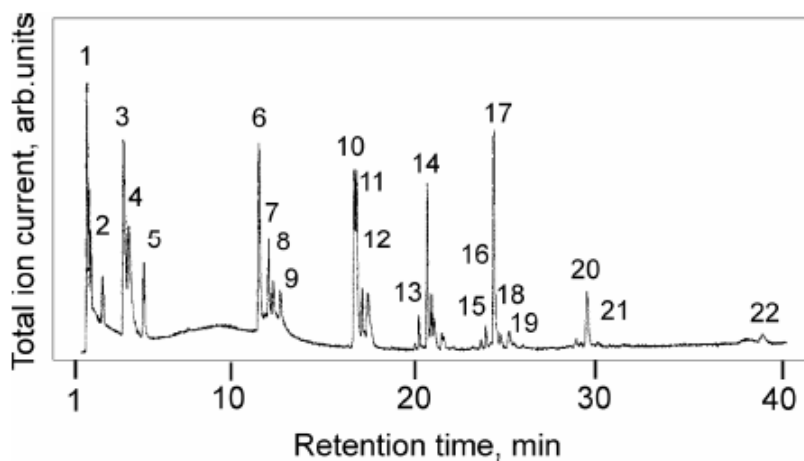


Fig.2. GC/MS trace of volatile products obtained upon irradiation of PEAZn at fluence 40 Jcm^{-2} . Peak designation: 1, CH_4 ; 2, CO_2 ; 3, C_2H_4 ; 4, C_2H_2 ; 5, C_2H_6 ; 6, C_3H_6 ; 7, C_3H_8 ; 8, C_3H_4 ; 9, C_3H_4 ; 10, C_4H_8 ; 11, C_4H_6 ; 12, C_4H_{10} ; 13, C_5H_8 ; 14, C_5H_{12} ; 15, C_6H_{12} ; 16, C_6H_{10} ; 17, C_6H_{12} ; 18, C_6H_{14} ; 19, C_6H_6 ; 20, C_7H_{14} ; 21, C_7H_{16} ; 22, C_8H_{16} .

Table 1. Volatile products produced upon ablative decomposition of PEAZn

Volatile product	Yield, (nmol per pulse)	
	PEAZn	
	10 J cm ⁻²	40 J cm ⁻²
CH ₄	0.3	21.8
C ₂ H ₂	0.05	11.2
C ₂ H ₄	1.1	238
C ₂ H ₆	0.3	6.9
C ₃ H ₆	0.7	19.2
C ₃ H ₈	0.6	8.0
C ₃ H ₄	/	3.1
C ₄ H ₈	0.4	32.8
C ₄ H ₆	0.3	1.3
C ₄ H ₁₀	/	0.4
C ₅ H ₁₀	0.2	7.6
C ₅ H ₁₂	0.1	1.4
C ₆ H ₁₂	0.5	9.7
C ₆ H ₁₀	/	1.0
C ₆ H ₁₄	/	0.7
C ₇ H ₁₄	0.1	2.1
C ₇ H ₁₆	0.07	0.4
C ₆ H ₆	/	0.4
C ₈ H ₁₆	0.04	0.5
CO	0.9	4.3
CO ₂	/	1.6

The amounts of hydrocarbons and carbon oxides increase at the higher fluence, while the fraction of carbon oxides decreases (the ratio [C in CO_x/C in hydrocarbons] = 7×10^{-2} at 10 J cm⁻² and 6.6×10^{-3} at 40 J cm⁻²; Table 1). This finding indicates that the C-C backbone scission becomes at the higher fluence more important than the elimination of CO/CO₂ from the pending group.

The yield of the solid deposited film at 10 and 40 J cm⁻², respectively, amounts to 35 and 80 wt.% of the ablated ionomer. The formation of these polymeric films can be explained by cleavage of the ionomer at two distant C-C bonds giving rise to macromolecular diradicals that travel in vacuum and recombine upon deposition.

The films deposited at the low fluence are completely soluble in chloroform, whereas those obtained at the high fluence dissolve only to ca. 50%. Other physical properties of these two films also differ. The films deposited at the low fluence possess several micrometers up to 100 μm-sized ball-like features along with ca. 10 μm wide and several micrometers long snail-like objects. Those obtained at the high fluence show a cauliflower-resembling structure of agglomerates. These two morphologies are different from the smooth pattern of the initial ionomer and the residue (crater) after ablation (Fig. 3).

The EDX-assessed stoichiometries of the initial PEAZn, the low-fluence and the high-fluence film and the residue were very similar, namely C_{1.00}O_{0.04-0.06}Zn_{0.003-0.005}. These values are in agreement with the stoichiometries of the topmost layers assessed by XPS analysis and show that the deposited films and the crater area have very similar content of elemental C, O and Zn. All Zn was confirmed as being present in the Zn²⁺ state.

FTIR spectra of the deposited films resemble (Fig. 4) that of the initial PEAZn that is

dominated by the absorption bands at 2918 and 2848 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) and possess absorption bands at 1702 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$ in CO_2H), 1582 cm^{-1} (very weak and broad, $\nu(\text{C=O})$ in $\text{CO}_2\text{Zn}/2$), 1462 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_2)$), 1380 cm^{-1} ($\delta(\text{OH})$ in CO_2H) and 1260 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$ in CO_2H). New bands in the deposited films are located at 1544 and 1625 cm^{-1} and are, respectively, assignable to octahedral structure of zinc carboxylate ion and acid-salt complex [12,13]. These bands increase with higher laser fluence (Fig.4). The absorbance of the band due to $\nu(\text{C=O})$ in CO_2H as compared to that due to the $\delta(\text{CH}_2)$ band $e A_{\nu(\text{C=O})} : A_{\delta(\text{CH}_2)}$ in the initial PEAZn (1.2), the low fluence deposited film (1.0) and the high-fluence deposited films (0.8) indicates that the content of the CO_2H bands decreases with respect to the CH_2 units and that this decrease is more significant in the high-fluence deposited films.

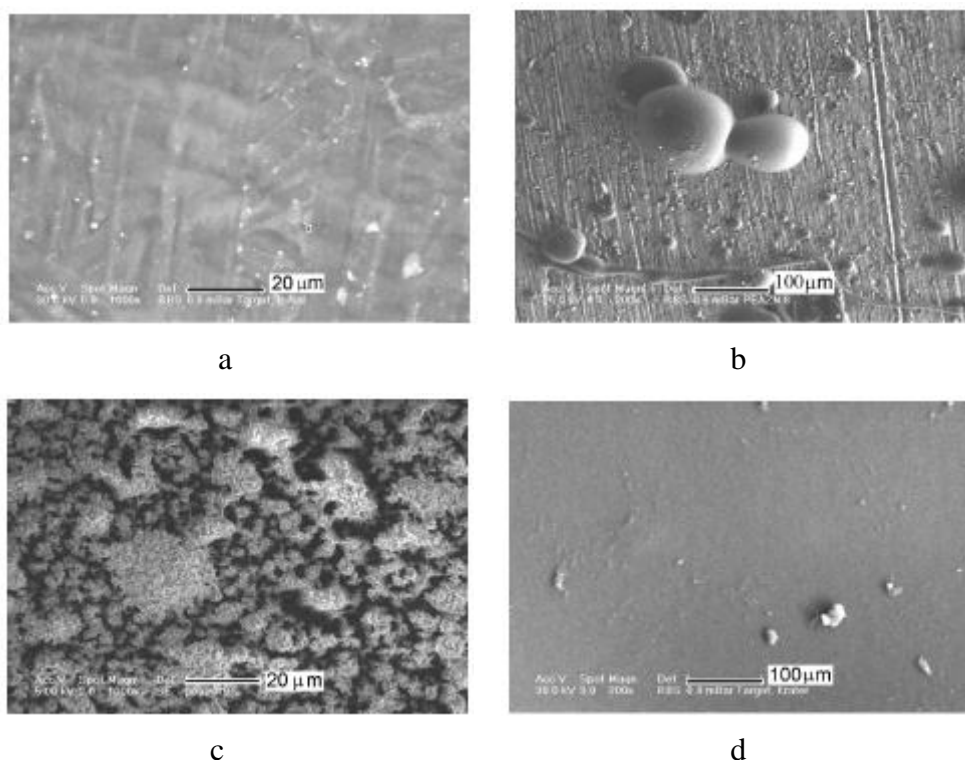


Fig.3. SEM images of the initial PEAZn (a), the films deposited at 10 J cm^{-2} (b), 40 J cm^{-2} (c) and the residue obtained at 40 J cm^{-2} (d).

The EDX- and XPS-derived stoichiometries of the deposited films indicate that these films possess nearly the same amounts of C, O and Zn elements as the initial ionomer. The unchanged position of the CO_2H band in the deposited films shows that this group remains in the same environment. The observed build-up of the new bands related to zinc carboxylate ion and acid-salt complex is in keeping with growing presence of these structures with respect to the CO_2H group.

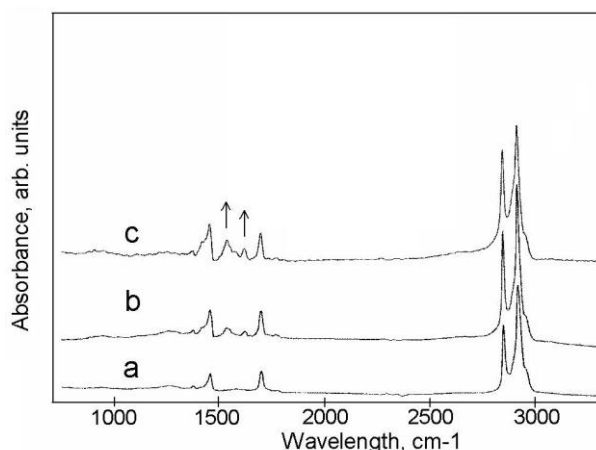


Fig.4. FTIR spectra of the initial PEAzn (a) and the films deposited with 10 J cm^{-2} (b) and 40 J cm^{-2} (c). Inset shows enlarged spectral fragments between 1300 and 1800 cm^{-1} .

The observed feasible decomposition of the CO_2H groups and high thermal stability of the CO_2Zn structures contradict to the earlier observed conventional thermal decomposition of structurally similar ionomers containing methacrylate zinc units [4,5]. Conventional heating to 440°C form cold ring fraction with the CO_2H but not CO_2Zn and that to 500°C leaves a residue not containing CO_2H but carboxylate salt together with carboxylic anhydride ($[-\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$) unit [4].

4. Conclusions

The IR laser induced ablative irradiation of poly(ethylene-co-acrylic acid) zinc salt (PEAZn) yields carbon oxides and hydrocarbons (ethene as a major product) and affords deposition of polymeric films in which the $\text{CO}_2\text{H}/\text{CO}_2\text{Zn}$ ratio is lower than in the initial PEAzn. The higher thermal stability of the CO_2Zn group compared to the CO_2H group has not been previously observed with conventional decomposition of similar polyethylene chain-based metal methacrylate ionomers that decompose into cold ring fraction not containing the CO_2Zn group. The laser irradiation of PEAzn at the high fluence increases the extent of scission of polyethylene chain compared to cleavage of the pendant CO_2H group. The laser-deposited films at the different fluences have similar composition, but different morphology.

References

- [1] Antony P, Bandyopadhyay S, De SK. *Polymer* 2000;41:787.
- [2] Gao Y, Choudhury NR, Dutta N, Delmotte L. *Polymer* 2005;46:4013.
- [3] McNeill IC, Alston A. *Angew Makromol Chem* 1998;261/262:157.
- [4] McNeil IC, Barbour M. *J Anal Appl Pyrolysis* 1987;11:163.
- [5] Pola J, Kupcık J, Blechta V, Galikova A, Galik A, Šubrt J, et al. *Chem Mater* 2002;14:1242.
- [6] Sato H, Nishio S. *J. Photochem. Photobiol. V: Photochem. Rev.* 2001; 2: 139.
- [7] Bubb DM, Horwitz JS, Callahan JH, McGill RA, Houser EJ, Chrisey DB, Papantonakis MR, Haglund RF, Galicia MC, Vertyes A. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2001; 19: 2698.
- [8] Bubb DM, Papantonakis MR, Toftmann B, Horwitz JS, McGill RA, Chrisey DB. *J. Appl. Phys.* 2002; 91; 9809.
- [9] Pola J, Kupcık J, Blechta V, Galíková A, Galík A, Šubrt J, Kurjata J, Chojnowski J. *Chem. Mater.* 2002; 14: 1242.
- [10] Pola J, Kupcık J, Durani SMA, Khawaja EE, Masoudi HM, Bastl Z, Šubrt J. *Chem. Mater.* 2003; 15: 3887.
- [11] Miller RGJ, Willis HA, editors. *Infrared structural correlation tables and data cards*. Spectrum House, London: Heyden & Son; 1969.
- [12] Brozoski BA, Coleman MM, Painter PC. *Macromolecules* 1984;17:230.
- [13] Coleman MM, Lee JY, Painter PC. *Macromolecules* 1990;23:2339.



LASER ABLATIVE MODIFICATION OF POLY(ETHYLENE-CO-ACRYLIC ACID) ZINC SALT-SODIUM METASILICATE

LASER ABLATIVNA MODIFIKACIJA POLI(ETILENA-KO-AKRILNE KISELINE)ZINKOVA SO-NATRIUM METASILIKAT

Jadranka Blazevska Gilev¹, Josef Pola²

¹Faculty of Technology and Metallurgy, "St.Cyril and Methodius" University, 1000 Skopje, R.Macedonia

²Laboratory of Laser Chemistry, Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova Street 135, 16502 Prague, Czech Republic

¹Tehnolosko-metalurski fakultet, Univerzitet "Sv.Kiril i Metodij", 1000 Skopje, R.Makedonija,

²Lasersko hemiska laboratorija, Institut hemiskih fundamentalnih procesa, Ceska Akademija Nauka, ul.Rozvojova 135, 16502 Prag, Republika Ceska

e-mail: jadranka@tmf.ukim.edu.mk

Abstract

The TEA CO₂ laser ablative irradiation of poly(ethylene-co-acrylic acid) zinc salt-sodium metasilicate (PEAZn-Na₂SiO₃) at fluences of 10 and 40 J cm⁻² has a different route than the ablative irradiation of poly(ethylene-co-acrylic acid) zinc salt (PEAZn) alone. The volatile products of the former irradiation are acetylene, methane and carbon monoxide (a major product) whereas those of the latter irradiation are acetylene, ethylene, methane and hydrocarbons. The deposited films from the PEAZn-Na₂SiO₃ before and after irradiation differ in morphology. Thus, the films deposited at the low fluence consist of several micrometer-sized round-shape objects that are agglomerated into larger bodies. Those produced at the high fluence have micrometer-sized round-shape objects together with dendrimeric structures. The presence of sodium metasilicate in PEAZn enhances the decomposition of the CO₂H group and leads to deposition of films containing an inorganic fraction (Na₂SiO₃, Na₂CO₃) along with small portion of polymer.

Key words: Poly(ethylene-co-acrylic acid)zinc salt-sodium metasilicate; Laser ablation; Laser degradation; Laser-induced polymer films

Izvod

TEA CO₂ laser ablativna iradijacija poli(etilena-ko-akrilne kiseline)zinkova so natrium metasilikat (PEAZn-Na₂SiO₃) na jacini lasera sa 10 i 40 J cm⁻² ima drugi smjer u odnosu na ablative iradijacije poli(etilena-ko-akrilne kiseline)zinkove soli (PEAZn). Tokom iradijacije PEAZn-Na₂SiO₃ izdvajaju se sledeci gasni produkti: acetilen, metan i ugljenoksid (kao glavni product) i razlikuju se od gasnih produkta (acetilena, etilena, metana i uglenvodorodi) dobijeni tokom ablacije PEAZn-a. Depozitni filmovi PEAZn-Na₂SiO₃ pre i nakon ablacije imaju razlike u morfologiji. Depozitni fimovi dobijeni pri maloj jacini lasera imaju nekoliko mikrometara velicine okrugle strukture, koji aglomeriraju u sve vece strukture. Producirani filmovi pri vecoj jacini lasera imaju mikrometarske okrugle structure pripojene sa dendrimerne structure. Prisastvo natrium metasilikata u PEAZn-a utice na dekompozicije CO₂H grupe i vodi prema depozicije filma koji sadrzi neorganske frakcije (Na₂SiO₃, Na₂CO₃) sa malim frakcijama polimera.

Gljučne riječi: poli(etilena-ko-akrilne kiseline)zinkova so natrium metasilikat; laserska ablacija; laserska degradacija; laser-inducirani polimerni filmovi

1. Introduction

The microstructure of the ionomers has been extensively studied in order to correlate the structure with the physical properties of these materials because of their industrial importance. They are particular type of polymer containing a low level of ionic groups in the hydrocarbon chains. Introduction of ionic group onto hydrophobic backbone chains results in a remarkable increase in mechanical properties such as modulus, tensile strength and impact resistance [1]. Eisenberg and coworkers have studied the miscibility enhancement of polystyrene ionomer/poly(alkylene oxide) via ion-dipole interactions [2], De and coworkers have developed ionic thermoplastic elastomers from ionomeric polyblends [3] and Antony and coworkers studied the synergism in properties of ionomeric polyblends based on zinc salts of carboxylated nitrile rubber and poly(ethylene-co-acrylic acid) [4].

The degradation behavior and the mechanism of the thermal degradation of the ethylene ionomers have been subject of a scientific reports [5,6]. The main product fraction was carbon oxides with C₂-C₄ olefins. The cold ring fraction produced at heating to 440 °C contains only carboxyl group, whereas the residue formed at heating to 500 °C contains zinc methacrylate groups, anhydride groups and much reduced CO₂H groups [6].

The degradation of polymers using infrared laser pulses enables to drive the process without heterogeneous steps, since heating occurs in a limited volume far from reactor walls. The first intentional examination of polymer decomposition under wall-less conditions, recently conducted with poly(vinyl chloride) [7], poly(vinyl acetate) [8] poly(ethylene terephthalate) [9] and poly(1,4-phenylene sulfide) [10] using infrared laser pulsed radiation, revealed that this technique induced deposition of novel (structurally modified) polymeric films.

In the present paper we report on infrared laser induced ablative decomposition of poly(ethylene-co-acrylic acid)zinc salt (PEAZn) and we reveal this process to differ from the conventional degradation of polyethylene-based methacrylate ionomers and determine the effect of laser fluence and that of the presence of sodium metasilicate.

2. Experimental

The IR laser ablative degradation of the PEAZn ionomer homogenized mixture with sodium metasilicate (PEAZn:Na₂SiO₃ weight ratio 0.25) compressed in a tablet (0.7 g) was performed with a TEA CO₂ laser (Plovdiv University) on the P(20) line of 00⁰1/10⁰ transition (944.19 cm⁻¹) using incident fluence 10 and 40 J cm⁻² and repetition frequency 1 Hz. The tablet was housed on a bottom of an evacuated (10⁻² mbar) Pyrex vessel (Fig.1, 42 ml in volume) equipped with a side arm with rubber septum, a PTFE valve and NaCl window and connected to a vacuum manifold furnished with a vacuum meter. The vessel also accommodated a holder with quartz, KBr and copper substrates. The accumulation of measurable amounts of gaseous and solid products was possible by using 400 pulses of the high-fluence radiation and 1000 pulses of the low-fluence radiation.

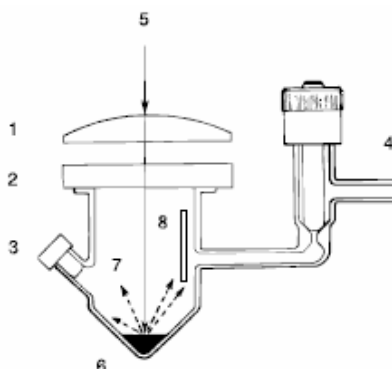


Fig. 1. Vessel for laser irradiation. 1, NaCl lens; 2, NaCl window; 3, rubber septum; 4, P.T.F.E vacuum valve; 5, laser beam; 6, polymer target; 7, ablated currents; 8, substrate.

Volatile products were identified through their mass spectra (by gas-chromatography-

mass spectroscopy on a Shimadzu QP 5050 mass spectrometer) or sampled by a gas-tight syringe and analyzed by gas-chromatography on a Shimadzu QP 14B chromatograph (flame-ionization detector, coupled with a Shimadzu CR-8A Chromatopac data processor) and were also monitored by FTIR spectroscopy (a Nicolet Impact spectrometer). Quantification of the volatile products was performed through their mass spectra and calibrations with authentic samples. Properties of the films deposited on the substrates and nearby vessel surface (in total amounts 0.5 mg (fluence 10 J cm^{-2}) and 13 mg (fluence 40 J cm^{-2})) were evaluated after prolonged evacuation of the vessel. The deposited films were analyzed by the FTIR spectroscopy, electron microscopy (a Philips XL30 CP scanning electron microscope with energy depressive analyzer EDAX DX-4 of X-ray radiation) and by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA 310, Scienta, Sweden). The XP spectra of C(1s), O(1s) and Zn(2p_{3/2}) were measured at high resolution and the ratios of atomic concentrations were determined by correcting the photoelectron peak areas for pertinent cross sections. Thin slices of PEAZn and PEAZn-Na₂SiO₃, measured for comparison, were cut from the bulk polymer using a Microtom (Leica) cutter.

Poly(ethylene-co-acrylic acid), zinc salt (10 wt.% acrylic acid, 2 wt.% Zn) and sodium metasilicate (Na₂SiO₃, 45% of SiO₂) were purchased from Aldrich. The blend of PEAZn-Na₂SiO₃ was prepared by grinding the pre-determined amounts of both components and mixing them in a homogenizer.

3. Results and discussion

PEAZn shows a very weak and broad absorption band in the region of the irradiation P(20) line (944 cm^{-1}) due to out of plane deformation mode of the -OH group [11]. Sodium metasilicate has in the same region a very strong and broad band centered at 980 cm^{-1} , which is assignable to asymmetric stretch of the Si-O-Si unit [11] (Fig. 2).

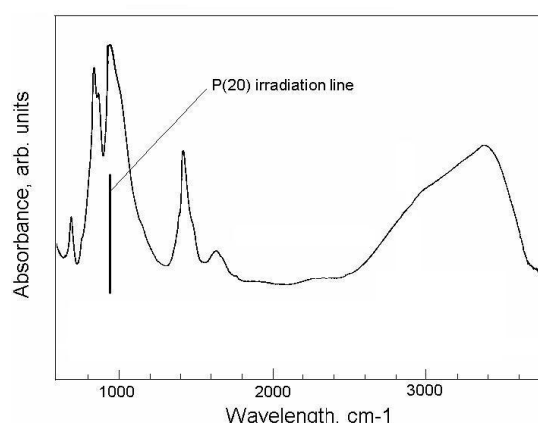


Fig.2. FTIR spectra of sodium metasilicate

Table 1. Volatile products produced upon ablative decomposition of PEAZn-Na₂SiO₃

Volatile product	Yield, nmol per pulse	
	PEAZn-Na ₂ SiO ₃	
	10 J cm ⁻²	40 J cm ⁻²
CH ₄	0.02	5.1
C ₂ H ₂	/	0.7
C ₂ H ₄	/	15.2
C ₂ H ₆	/	/
C ₃ H ₆	/	0.1
C ₃ H ₈	/	0.1
CO	9.3	59.4
CO ₂	1.8	1.6

The TEA CO₂ laser irradiation of PEAZn-Na₂SiO₃ at fluences of 10 and 40 J cm⁻² compared with PEAZn has a different route. The FTIR spectra of the volatile products (Fig. 3a) reveal the presence of acetylene, methane and carbon monoxide (a major product) and they differ from those of gaseous products (acetylene, ethylene, methane and hydrocarbons, Fig. 3b) evolved upon ablation of PEAZn alone. The concomitantly deposited whitish films show broad infrared absorption bands of Na₂SiO₃ at 985 cm⁻¹ and of H₂O at 3420 cm⁻¹ along with sharper bands at 878 and 1440 cm⁻¹ assigned [12] to Na₂CO₃ (Fig. 3c).

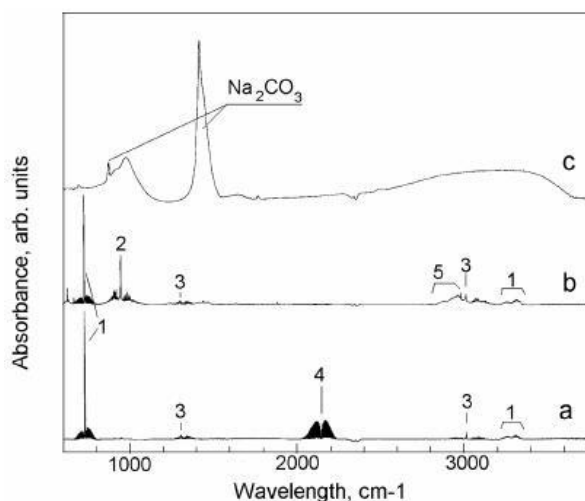
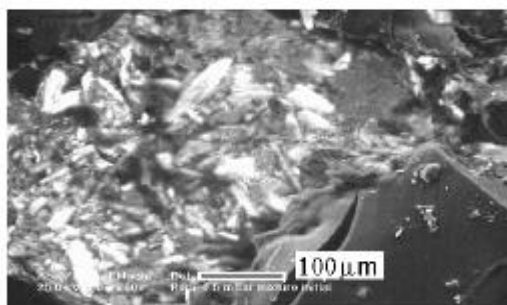
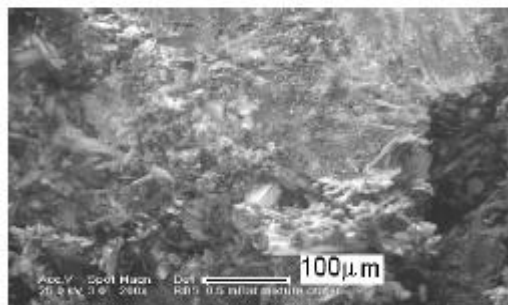


Fig. 3. FTIR spectra of gaseous products formed by laser ablation of PEAZn-Na₂SiO₃ (a) and PEAZn (b) and of solid deposit formed by laser ablation of PEAZn-Na₂SiO₃. (The fluence 40 J cm⁻², peaks designation: 1, C₂H₂; 2, C₂H₄; 3, CH₄; 4, CO; 5, hydrocarbons.)

These films differ in morphology from the PEAZn-Na₂SiO₃ before (Fig. 4a) and after (Fig. 4b) ablation. Thus, the films deposited at the low fluence consist of several micrometer-sized round-shape objects that are agglomerated into larger bodies (Fig. 4c). Those produced at the high fluence contain micrometer-sized round-shape objects together with dendrimeric structures (Fig. 4d). The EDX-assessed stoichiometries of the low-fluence film (C_{1.00}O_{2.93}Na_{1.54}Si_{0.41}Zn_{0.11}) and the high-fluence film (C_{1.00}O_{2.30}Na_{1.05}Si_{0.48}Zn_{0.09}) show pronounced increase of O, Na, Si and Zn concentrations with respect to the stoichiometry of the initial mixture (C_{1.00}O_{0.13}Na_{0.06}Si_{0.03}Zn_{0.02}). The stoichiometry of the round objects (C_{1.00}O_{9.50}Na_{1.80}Si_{4.00}Zn_{0.25}) and the dendrimeric structures (C_{1.00}O_{1.50}Na_{1.20}Si_{0.20}Zn_{0.08}) in the high-fluence film are also rather different, indicating that the latter contain more Na₂CO₃ and the former more Na₂SiO₃.



a



b

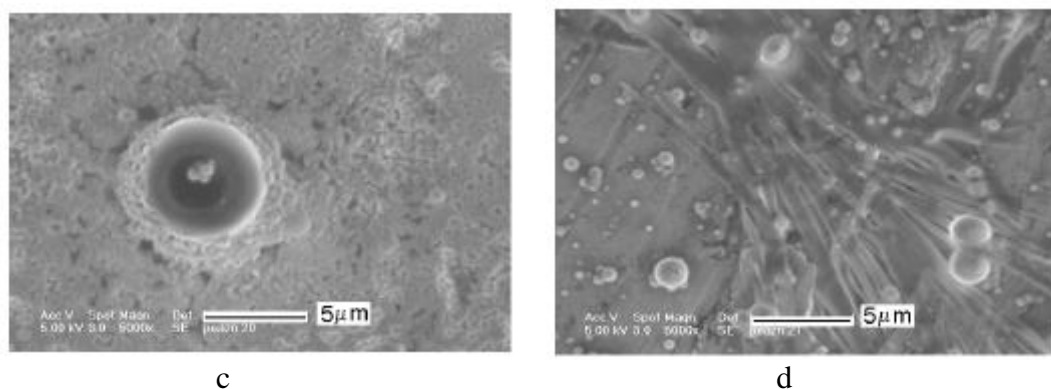
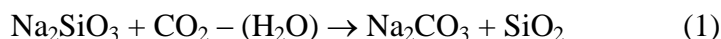


Fig.4. SEM Images of the initial PEAzn-Na₂SiO₃ (a), a crater after ablation (b) and the films deposited with 10 J cm⁻² (c) and 40 J cm⁻² (d)

Independent laser irradiations of sodium metasilicate tablets at 10 and 40 J cm⁻² fluence result in ablative deposition of white films with FTIR spectral pattern of Na₂SiO₃. These experiments confirm that the irradiation of PEAzn-Na₂SiO₃ results not only in the decomposition and ablation of the ionomer, but also in extensive heating and ablation of Na₂SiO₃ that is much better absorber of laser radiation than PEAzn. Both FTIR spectra and EDX-SEM data demonstrate that sodium metasilicate in PEAzn makes the decomposition of the carboxylic group (both decarbonylation and decarboxylation) more feasible. Of the evolved of CO and CO₂, the former escapes into the gas phase and the latter is scavenged by excess of Na₂SiO₃ to yield Na₂CO₃ (Eq. (1)):



We suggest that such reaction [13] is promoted by the presence of water liberated from the decomposition of PEAzn and that the observed enhancement of the decomposition of the CO₂H group is compatible with nucleophilic metasilicate centers as was previously assumed for laser ablative decomposition of poly(ethylene-alt-maleic anhydride) [14].

4. Conclusions

The TEA CO₂ laser ablative irradiation of poly(ethylene-co-acrylic acid) zinc salt-sodium metasilicate yields acetylene, ethylene, methane and hydrocarbons. The deposited films from the PEAzn-Na₂SiO₃ before and after irradiation differ in morphology. The films deposited at the low fluence consist of several micrometer-sized round-shape objects that are agglomerated into larger bodies. Those produced at the high fluence have micrometer-sized round-shape objects together with dendrimeric structures.

The presence of sodium metasilicate in PEAzn enhances the decomposition of the CO₂H group and leads to deposition of films containing an inorganic fraction (Na₂SiO₃, Na₂CO₃) along with small portion of polymer.

References

- [1] Mohanty S, Vijavan K, Neelkantan NR, Nando GB. Polym Eng Sci 1997;37:1395.
- [2] Hara M. and Eisenberg A., Macromolecules 1984, 17, 1335.
- [3] Antony P. and De S.K., J.Appl.Polym.Sci., 1998, 70, 483.
- [4] Antony P, Bandyopadhyay S, De SK. Polymer 2000;41:787.
- [5] McNeill IC, Alston A. Angew Makromol Chem 1998;261/262:157.
- [6] McNeil IC, Barbour M. J Anal Appl Pyrolysis 1987;11:163.
- [7] Blazevska-Gilev J, Kupcık J, Subrt J, Vorlíček V, Galíková A, Pola J. Polymer 2005;46:8973.
- [8] Blazevska-Gilev J, Kupcık J, Subrt J, Bastl Z, Vorlíček V, Galíková A, et al. Polym Degrad Stab 2006;91:213.
- [9] Urbanova M, Subrt J, Galíková A, Pola J. Polym Degrad Stab 2006; 91:2318.
- [10] Durani SMA, Khawaja EE, Masoudi HM, Bastl Z, Subrt J, Galíková A, et al. J Anal Appl Pyrolysis 2005;73:145.
- [11] Miller RGJ, Willis HA, editors. Infrared structural correlation tables and data cards. Spectrum House, London: Heyden & Son; 1969.
- [12] Miller FA, Wilkins CH. Anal Chem 1952;24:1254
- [13] DeGarmo EP, Black JT, Kohser RA. Materials and processes in manufacturing. Upper Saddle River: Prentice-Hall; 1997; 379.
- [14] Pola J, Kupcık J, Durani SMA, Khawaja EE, Masoudi HM, Bastl Z, et al. Chem Mater 2003;15:3887.



CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOR AND LIPOPHILICITY OF N-(4-PHENYLSUBSTITUTED)-2,3-DIPHENYLPROPANAMIDES

HROMATOGRAFSKO PONAŠANJE I LIPOFILNOST N-(4-FENILSUPSTITUISANIH)-2,3-DIFENILPROPANAMIDA

Đendi Đ. Vaštag¹, Nada U. Perišić-Janjić¹, Suzana Lj. Apostolov¹, Slobodan D. Petrović²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad,
Trg D. Obradovića 3, Novi Sad.

²Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Beograd

¹ Prirodno-matematički Fakultet, Departman za hemiju,
Trg D. Obradovića 3, Novi Sad

² Tehnološko-Metalurški Fakultet, Karnegijeva 4, Beograd
djendji.vastag@dh.uns.ac.rs

Abstract

Retention behavior of some N-(4-phenylsubstituted)-2,3-diphenylpropanamides was investigated on reversed phase thin layer chromatography(RP-C₁₈). Retention constants of investigated compounds were determined in the following solvent systems: water-ethanol, water-n-propanol and water-i-propanol. Linear relationships were obtained between retention, R_M and volume fraction of organic solvent, ϕ . As measure of biological activity of tested acetamides, Hansch's lipophilicity parameter, π , were calculated. Chromatography retention constants R_M^0 were correlated with Hansch's lipophilicity parameter, and very good linear relationships were obtained. The results show that retention constants, (R_M^0), determined in reversed phase thin-layer chromatography (RP-TCL) can be used, as criteria of its lipophilicity.

Key words: N-(4-phenylsubstituted)-2,3-diphenylpropanamides, thin layer chromatography, lipophilicity

Izvod

Ispitivano je retenciono ponašanje N-(4-fenilsupstituisanih)-2,3-difenilpropanamida primenom hromatografije na tankom sloju RP-C₁₈. Određene su retencione konstante ispitivanih jedinjenja u sledećim sistemima rastvarača: Voda-etanol, voda-n-propanol i voda-i-propanol. Dobijene su linearne zavisnosti između održenih, R_M vrednosti i zapreminskog udela organskog rastvarača, ϕ . Kao merilo biološke aktivnosti testiranih acetamida izračunat je Hanšov parametar lipofilnosti, π . Hanšov parametar, π , koreliran je sa hromatografskim parametrom lipofilnosti, R_M^0 ispitivanih jedinjenja. Dobijena je vrlo dobra linearna zavisnot ova dva parametra, što ukazuje na činjenicu da se retencione konstante (R_M^0),određjene u hromatografiji na obrnutim fazama mogu koristi kao mera lipofilnosti.

Ključne riječi: N-(4-fenilsupstituisani)-2,3-difenilpropanamidi, hromatografija na tankom sloju, lipofilnost

Introduction

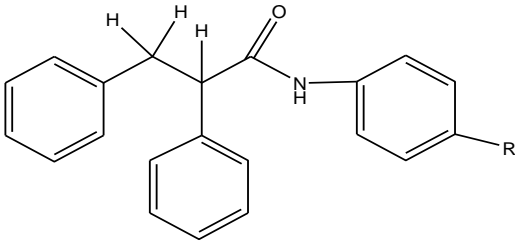
Important physicochemical parameter of a molecule is its hydrophobic or lipophilic character, which affected the activity of bioactive compounds. Lipophilicity plays an important role in the transport of compounds through a biological system and it may also influence the formation of complex between a compound and receptor or biomacromolecule. Studying hydrophobicity of phenylacetamide derivatives is a very interesting problem because several phenylacetamides displayed potent anticonvulsant [1,2], antileishmanial [3], antimicrobial and antifungal activity [4].

There are different ways of expression lipophilicity. In most cases the lipophilicity can be quantitatively characterized as $\log P$ (the logarithm of the ratio of the concentrations of solute in 1-octanol-water system) and as Hansch's lipophilicity parameter, π . The $\log P$ is widely used as a structure descriptor in structure-activity relationship (QSAR) studies [5]. The Hansch's lipophilicity parameter, π , is measure the free energy change caused by a substituent and usually used to characterized the effect of a particular substituent to the lipophilic nature of a molecule [6,7]. Because the retention, R_M , measured in reversed-phase chromatography is related to the logarithm of the partition coefficient it can be used as a reliable alternative to the classical $\log P$ to express the lipophilic character of substance [8,9].

Experimental

The structures of the investigated compounds are presented in Table 1.

Table 1. Structures of the investigated compounds

			
<i>Compound</i>	<i>-R</i>	<i>Compound</i>	<i>-R</i>
1	<i>-COCH₃</i>	7	<i>-COOH</i>
2	<i>-NO₂</i>	8	<i>-OH</i>
3	<i>-N(CH₃)₂</i>	9	<i>-CH₃</i>
4	<i>-Cl</i>	10	<i>-Br</i>
5	<i>-SO₃H</i>	11	<i>-I</i>
6	<i>-H</i>	12	<i>-OCH₃</i>

Solutions (2 mg mL⁻¹) for chromatographic investigations were prepared by dissolving of compounds in ethanol. These solutions (0.2μL) were spotted on RP TLC C₁₈/UV₂₅₄ plates (Macherey-Nagel). The plates were developed in unsaturated chambers by ascending technique with aqueous solutions of three organic modifiers: ethanol (φ = 0.55-0.75, v/v), and n-propanol (φ = 0.45-0.65, v/v) and i-propanol (φ = 0.45-0.65,v/v). The measurements temperature was equal to 25°C. After development the dried plates were examined in UV light at λ =254 nm as dark spots. At least three chromatograms were developed for each solute-solvent combination and R_f values averaged. R_M values were calculated from $R_M = \log (1/R_f - 1)$. All calculations were

carried out using the computer program Origin, version 6.1.

Results and Discussion

The chromatographic behavior of N-(4-phenylsubstituted)-2,3-diphenylpropanamides was investigated by changing the amount of organic solvent in mobile phase. Determined R_M values by TLC is usually in linearly relationship on the organic modifier volume fraction (ϕ) in the mobile phase:

$$R_M = R_M^0 + m\phi$$

Where ϕ is the volume fractions of the organic solvent in the mobile phase and m (slope of TLC equation) is the change in R_M caused by unit change of organic modifier volume fraction in the mobile phase, and R_M^0 (intercept) is the retention constant. The equations of these straight lines are given in Table 2. The relationships were characterized by high correlation coefficients.

Table 2. Extrapolated R_M^0 values, slope of TCL equations, m , and correlation coefficients, r , of TCL equations $R_M = R_M^0 + m\phi$

Comp.	Water-ethanol			Water-n-propanol			Water-i-propanol		
	R_M^0	m	r	R_M^0	m	r	R_M^0	m	r
1.	2.530	-3.764	0.999	1.448	-2.619	0.978	2.391	-3.847	0.999
2.	2.994	-4.113	0.994	1.715	-3.185	0.995	2.441	-4.017	0.998
3.	1.972	-2.713	0.981	2.119	-3.578	0.998	1.888	-3.532	0.981
4.	3.267	-4.382	0.996	1.968	-3.463	0.990	2.595	-4.077	0.997
5.	2.780	-3.429	0.988	1.117	-2.365	0.999	1.905	-3.424	0.995
6.	2.595	-3.700	0.993	1.532	-2.894	0.984	2.261	-3.774	0.995
7.	2.285	-3.657	0.993	1.198	-2.849	0.986	2.048	-3.962	0.998
8.	5.925	-7.571	0.999	2.710	-4.187	0.991	3.010	-4.242	0.980
9.	3.058	-4.242	0.999	1.618	-2.862	0.990	2.471	-3.978	0.998
10.	3.572	-4.755	0.993	1.564	-2.656	0.995	3.048	-4.072	0.999
11.	3.537	-4.604	0.989	1.938	-3.208	0.986	2.997	-4.549	0.998
12.	2.415	-3.507	0.999	1.441	-2.852	0.993	2.312	-3.999	0.999

In reversed phase chromatography, in which the solvation effect plays a very important role, the retention depends on the molecular structure of the solute, obtained R_M^0 values are different for each compounds. But it is also known that R_M^0 depends on the nature of organic modifier of the binary aqueous eluents employed in the RPC [10]. As a consequence, different R_M^0 values were obtained for ethanol, n-propanol and i-propanol as modifiers. The R_M^0 values from water-n-propanol system are larger then respective data from water-i-propanol and water-ethanol systems. This difference can be explained by larger polarity of ethanol than n and i-propanol.

Obtained values of slope, m , are not the same for all investigated substances. The compounds containing lipophilic substituent are characterized by higher slope values of m . For the examined group of compounds, m depends not only on the solvent applied as a component of the mobile phase, but also on a considerable extent of specific interaction between solutes, stationary and mobile phase.

The lipophilicity of a substance is one of the parameters that influence its biological activity. Lipophilicity is usually measured by the partition coefficient of the organic compound between a non-polar phase and water ($\log P$) [11]. Hansch's lipophilicity parameter, π , specifically address the effect of a substituent on the partitioning of a molecule between two

solvents. Values of π measure the free energy change caused by a particular substituent and to relate to biological activity. The difference between the substitute and unsubstituted $\log P$ values gives the π value for that particular substituent. By definition, the π value for hydrogen is zero.

The partition coefficients, $\log P$ (*kowwin*), of tested acetamides were calculated using internet data [12]. Found data were used to calculate Hansch's lipophilicity parameter, π .

Hansch parameters π , for individual substituents when they are in position 4 for benzene [6] and π related to the same substituents in position 4 in the investigated diphenyl propanamide derivatives are presented in Table 3. Results in Table 3 show that the values of the parameter π , obtained for investigated derivatives follow the trend of the influence of substituents on lipophilicity, except NO_2 .

Obtained results (Table 3) show that presence of $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ group, nonpolar alkyl substituents CH_3 , and halogenides ($\text{Br} < \text{I}$) cause, as expected an increase (positive π), whereas polar substituents ($\text{SO}_3\text{H} < \text{OH} < \text{COOH} < \text{COCH}_3 < \text{OCH}_3$) cause a decrease (negative π), in π value, in relation to unsubstituted molecule (compound 6).

Table 3. Hansch's lipophilicity parameter, π

Compound	Substituents	π according to Hansch of benzene system [40]	Calculated π to diphenylpropan amides
1.	COCH_3	-0.55	-0.32
2.	NO_2	-0.28	+0.54
3.	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	+0.18	+0.18
4.	Cl	+0.71	+0.65
5.	SO_3H	--	-3.16
6.	H	0	0
7.	COOH	-0.28	-0.12
8.	OH	-0.67	-0.83
9.	CH_3	+0.56	+0.55
10.	Br	+0.86	+0.89
11.	I	+1.26	+1.17
12.	OCH_3	-0.02	+0.01

Because R_M^0 are often used to assess the lipophilicity (biological activity) of various molecular species, we correlated chromatography retention constants R_M^0 and obtained Hansch's lipophilicity parameter, π , separately for substituents with negative and substituents with positive π values. Good linear relationships (Table 4) were obtained in both of case (except + π values in N-propanol). Figure 1. shows the dependence of these parameters in i-propanol as modifier.

Table 4. Hansch's lipophilicity parameter, π

Modifier	Positive π		Negative π	
		r		r
Ethanol	$\pi = -1.153 + 0.583 R_M^0$	0.907	$\pi = 0.206 - 0.176 R_M^0$	0.977
N-propanol	-	-	$\pi = 0.377 - 0.448 R_M^0$	0.993
i-propanol	$\pi = -1.278 + 0.754 R_M^0$	0.950	$\pi = 1.435 - 0.748 R_M^0$	0.997

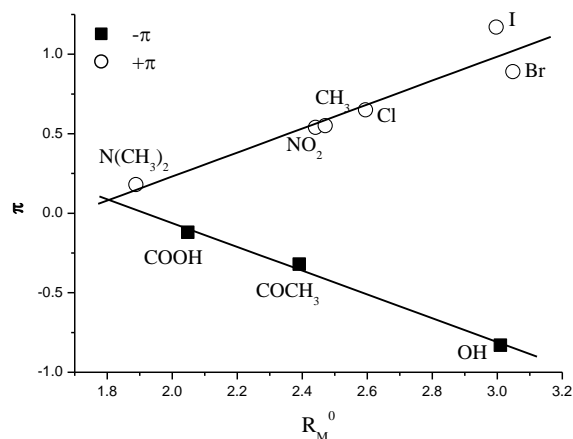


Figure 1. Relationship between retention R_M^0 and Hansch's parameter, π , for i-propanol as modifier

Which points to the fact, that retention constant of a molecule (R_M^0) in reversed phase thin-layer chromatography (RP-TCL) can be used, as criteria of its lipophilicity and biological activity prediction.

Conclusion

The chromatographic behavior of N-(4-phenylsubstituted)-2,3-diphenylpropanamides was investigated using reversed phase thin-layer chromatography. The mixture of water-ethanol, water-N-propanol and water-i-propanol was used as solvent systems. Hansch's lipophilicity parameter, π , as measure of biological activity of tested acetamides were calculated. Presence of N(CH₃)₂, nonpolar alkyl substituents CH₃ and halogenides (Br<I) cause an increase, while polar substituents (SO₃H<OH<COOH<COCH₃<OCH₃) cause a decrease in π value, in relation to unsubstituted molecule (compound 6). Chromatography retention constants R_M^0 were correlated with obtained Hansch's lipophilicity parameter, and very good linear relationships were obtained. The results show that retention constant of molecule (R_M^0), determined in reversed phase thin-layer chromatography (RP-TCL) can be used, as criteria of its lipophilicity and biological activity prediction.

Acknowledgment

These results are the part of project No. OI-172013: "Investigation of synthesis structure and characteristics of natural and synthetic organic compounds", which is supported financially by the Serbian Ministry of Science and Technologies, and by the Provincial Secretariat for Science and Technological Development of the Autonomous Province of Vojvodina.

References

- [1] Shindikar, A.V., Khan F., and Viswanathan, C.L. *Eur. J. Med. Chem.*, 2006, 41,786-792
- [2] Soyera, Z., Sultan Kılıç F., Erolb K. and Pabuçcuolu, V. *Il Farmaco* 2004, 595-600
- [3] Sahu, N. P., Pal, C., Mandal, N.B., Banerjee, S., Raha, M., Kundu, A.P., Basu, A., Ghosh, M., Roy, K. and Bandyopadhyay, S. *Bioorg. Med. Chem.* 2002, 1687- 1693.
- [4] Akı-ener, E., Bingöl, K.K., Temiz-Arpacı, Ö., Yalçın, S. and Altanlar, N. *Il Farmaco* 2002, 451-456
- [5] Kaliszan, R. *In Advances in Chromatography*, Brown, P.R., Grushka, E. (Eds.), Marcel

- Decker, New York, 1993.
- [6] Hansch, C., Fujita, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 5175-5180
- [7] Hansch, C., Leo, A. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley, New York, 1979.
- [8] Gocan, S., Imre, F., Cimpan, G. *J. Chromatogr.* 1994, A 675, 282-285
- [9] Dross, K., Rekker, R.F., G. de Vries, Mannhold, R. *Quant. Struct.-Act.Relat.* 1999, 17, 549-557
- [10] Tan, LC., Carr, PW., *J. Chromatogr.* 2007, A 799, 1-19
- [11] Hargreaves, M.K., Pritchard, J.G., Dave, H.R. *Chem. Rev.* 1970, 70, 439-469
- [12] I.V. Tetko and V.Yu.Tanchuk, *VCCLAB* (2004).
<http://146.107.217.178/servlets/vcclab?action=alogps>.



INFLUENCE OF LEAD ON THE ACTIVITY OF SOME LIVER ENZYMES AND STANDARD BIOCHEMICAL PARAMETERS OF THE BLOOD TESTS

UTICAJ OLOVA NA AKTIVNOST NEKIH ENZIMA JETRE I PARAMETRE STANDARDNE BIOHEMIJSKE ANALIZE KRV

Jasmina Jovanović¹, Ružica Nikolić¹, Gordana Kocić², Tatjana Cvetković² i Nenad Krstić¹

¹Faculty of science, University of Niš, Višegradska 33, 18000 Niš, Serbia², Faculty of Medicine,
University of Niš, Bulevar dr Zorana Djindjića 81, 18000 Niš, Serbia

¹Prirodno-matematički fakultet, Višegradska 33, P.O.Box 224, 18000 Niš, Serbia

²Medicinski fakultet, Bulevar dr Zorana Đinđića 81, 18000 Niš

e-mail address: ninamjovanovic@gmail.com

Abstract

Lead is high toxic metal with cumulative effect. Sources of lead contamination are combustion products in the chemical industry and metallurgy, industrial waste water, landfill, traffic etc. Lead enters into the body via the food chain and drinking water. In the body lead is deposited in the liver, kidneys, brain and mineral tissues. Excretion of lead causes damage to the epithelial cells of certain organs. This results in reduced absorption of Ca, amino acids, glucose and other undesirable effects. In this paper we analyzed the effects of lead exposure on the activity of certain liver enzymes, and standard biochemical parameters of the blood tests. The research was carried out on white Wisster female rats, 6 weeks old. The experimental animals were raised in the laboratory conditions on a normal dietary regime. During three weeks of the experiment animals were dosing treated with $Pb(CH_3COO)_2$, injected intraperitoneally. Total doses were below the lethal dose, with appropriate control group and group that beside Pb was treated with some supplement. Properly taken biological material (blood, liver) were analyzed according to the working standards in biochemical laboratories. This paper showed that lead significantly affects the activity of liver enzymes (acid DNase). The same can be done with addition of some supplements. Lead significantly affects the content of protein, hemoglobin and other biochemical blood parameters (erythrocytes, lymphocytes, platelets, leukocytes and hematocrit). This undesirable effect of this toxic metal can be reduced by the supplements.

Key words: lead, liver enzymes, blood parameters

Izvod

Olovo je visokotoksičan metal sa kumulativnim dejstvom. Izvori kontaminacije olovom su produkti sagorevanja u hemijskoj industriji i metalurgiji, industrijske otpadne vode, deponije, saobraćaj. Preko lanca ishrane i vode za piće olovo se unosi u organizam. U organizmu se deponuje u jetri, bubrezima, mozgu i mineralnim tkivima. Prilikom ekskrecije olova dolazi do oštećenja epitelnih

ćelija odgovarajućih organa. To ima za posledicu smanjenu resorpciju Ca, aminokiselina, glukoze i druge nepoželjne efekte.

U radu je analiziran uticaj izloženosti olova na aktivnost nekih enzima jetre, i na parametre standardne biohemijske analize krvi.

Istraživanje je rađeno na belim pacovima Wisstar soja, ženskog pola, starosti 6 nedelja. Eksperimentalne životinje su gajene u laboratorijskim uslovima na normalnom režimu iskrane. U toku 3 nedelje trajanja eksperimenta dozirano su tretirane sa $Pb(CH_3COO)_2$, ukupno ispod letalne doze, uz odgovarajuću kontrolnu grupu i grupu koja je uz Pb dobijala i neki saplement. Propisno uzet biološki materijal (krv, jetra) analiziran je prema standardima rada u biohemijskim laboratorijama.

Ova studija je pokazala da olovo značajno utiče na aktivnost enzima jetre (kisela i alkalna DNaza). Isti se može korigovati dodatkom nekih saplemenata. Olovo značajno utiče i na sadržaj proteina, hemoglobina i drugih biohemijskih parametara krvi (eritrociti, hematokrit). To nepoželjno dejstvo ovog toksičnog metala umanjuju određeni dodaci ishrani.

Uvod

Olovo je visokotoksičan metal sa kumulativnim dejstvom. Izvori kontaminacije ovim metalom su produkti sagorevanja u metalurgiji i hemijskoj industriji, industrijske otpadne vode, deponije, saobraćaj. Iz atmosfere, zemljišta, voda (površinskih i podzemnih), olovo se unosi i zadržava u biljkama, a dalje preko lanca ishrane i vode za piće dospeva i u ljudski organizam. Putevi unosa olova su vrlo različiti. Osim preko hrane i vode za piće, olovo se može uneti i preko vazduha zagađenog produktima sagorevanja fosilnih goriva, do ambalaže za hranu koja je u nekoj fazi izrade bila u kontaktu sa ovim metalom.[1] Profesionalno, najviše su izloženi olovu radnici u topionicama i livnicama ovog metala, industriji boja, keramičkoj i industriji proizvodnje i obrade stakla, u industriji baterija i akumulatora, fabrikama oružja i municije.

Dnevne količine unetog olova mogu biti i oko 0.3 mg.[2] Iste se delom eliminišu iz organizma ekskrecijom ali i akumuliraju, tako se u krvi normalno može naći oko $250 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Porast nivoa ovog metala u krvi je dalje umereno rizičan, visokorizičan i urgentan, sa više od $700 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ telesne tečnosti.[3] Međutim, duže izlaganje i niskotoksičnom nivou olova dovodi kod dece do psihofizičkih smetnji, otežanog učenja, pa u drastičnim slučajevima do vidljivih promena na zubima, ali i na drugim organima. Olovo nije esencijalni metal, ali uneto u organizam može se naći u gotovo svim tkivima i organima sisara. Povećano prisustvo ovog metala pripisuje se, u nekim slučajevima, pojavi hipertenzije, srčane aritmije, malignim promenama u digestivnom traktu, plućima, bubrezima.[4]

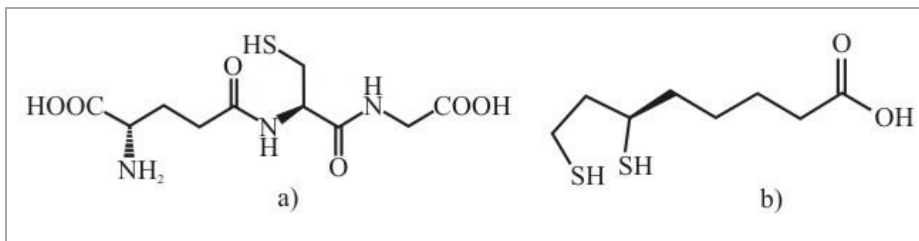
Kao metal sa kumulativnim dejstvom olovo je konkurentno esencijalnim metalima (gvožđu, kalcijumu, bakru i cinku) za njihove brojne funkcije u organizmu, posebno one vezane za prisustvo slobodnih –SH grupa u delovima biomolekula proteina i enzima.

Prema fizičko-hemijskim osobinama Pb^{2+} -jon može lako da zameni Ca^{2+} -jon u kalcifikovanim tkivima (kostima i zubima), ali i u različitim rastvornim kompleksima ovog metala sa biologandima u biološkim tečnostima i tkivima. Olovo u kostima doprinosi razvoju osteoporoze, smanjenju koštane mase, promeni strukture i povećanoj resorpciji kostiju kod starijih osoba.[5]

Unošenje nekih namirnica bogatih vitaminom C i gvožđem, može dovesti do povećane mobilnosti ovog metala iz tkiva i povećanje nivoa Pb^{2+} u krvi. Zbog posebnog afiniteta za S-vezujujuća mesta u tkivima, olovo lako gradi nerastvoran sulfid. Iz tog razloga posebno su interesantne interakcije Pb^{2+} -jona sa delovima biomolekula sa slobodnim –SH grupama. Zgodan model sistem za ove interakcije i njihovo proučavanje su glutation i liponska kiselina.[6]

Glutation (Gt) je tripeptid L- γ -glutamil-L-cistenil-glicin koji čini 90% ukupnih neproteinskih sulfidnih jedinjenja ćelije i esencijalni je kofaktor nekih enzima. To je i biološki redoks sistem u metabolizmu eritrocita, a ima ulogu u i transportu aminokiselina (Slika 1).

Liponska kiselina (La) je ciklični disulfid, i ista je preko karboksilne grupe povezana sa proteinskim delom enzima kao amid. Učestvuje, pre svega, u oksidativnoj dekarboksilaciji 2-oksikiselina, a aktivni -SH centri u redukovanom obliku su mesta na koja se lako vežu teški metali (Slika 2).



Slika 1. Glutation (a) i liponska kiselina (b)

Deoksiribonukleaze (DNaze) su enzimi koji hidrolizuju deoksiribonukleinsku kiselinu. One pripadaju klasi hidrolaza, u grupi fosfataza. Prisutne su u ćelijama svih sisara. DNaze se uglavnom nalaze u lizozomima u ćeliji i klasifikuju kao deoksiribonukleaze I (nazvane DNaze I tj. alkalna DNaza) i deoksiribonukleaze II (DNaze II, tj. kiselna DNaza).[6]

Eksperimentalni deo

Istraživanje je rađeno na belim pacovima Wisstar soja, ženskog pola, starosti 6 nedelja.[7] Eksperimentalne životinje su gajene u laboratorijskim uslovima na normalnom režimu ishrane u vivarijumu Medicinskog fakulteta u Nišu. U toku 3 nedelje trajanja eksperimenta dozirano su tretirane, intraperitonealnom injekcijom, sa olovo(II)-acetatom, $Pb(CH_3COO)_2$, ukupno ispod letalne doze, uz odgovarajuću kontrolnu grupu i grupe koje su uz $Pb(CH_3COO)_2$ dobijale i neki saplement (Gt, La). Propisno uzet biološki materijal (krv, jetra) analiziran je prema standardima rada u biohemijskim laboratorijama, u ovom slučaju Klinike za nefrologiju, Kliničkog centra u Nišu. Aktivnost alkalne i kisele DNaze određivana je spektrofotometrijski, merenjima na talasnoj dužini 260 nm, po metodi Bartholeyns-a.[8, 9]

Rezultati

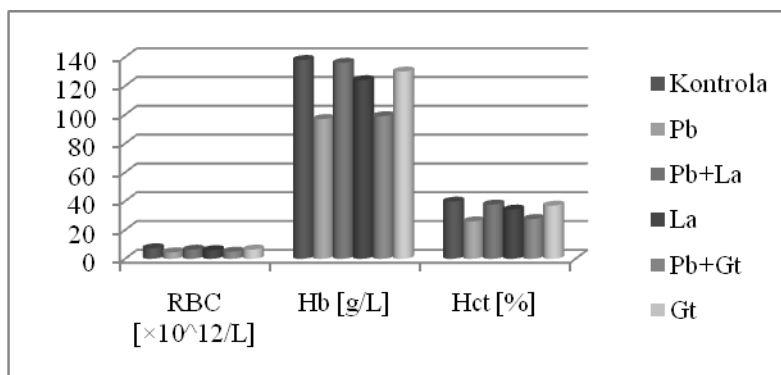
Rezultati ispitivanja uticaja olova na standardne hematološke parametre krvi pacova koji su tri nedelje trovani olovo(II)-acetatom prikazani su u Tabeli 1.

Tabela 1. Standardni hematološki parametri krvi

	RBC [$\times 10^{12}/L$]	Hb [g/L]	Hct [%]
Kontrola	7.30	138	39.7
Pb	4.47	97	26.0
Pb+La	6.30	136	37.6
La	6.00	124	34.1
Pb+Gt	4.93	99	27.6
Gt	6.37	130	36.9

*RBC-eritrociti, Hb-hemoglobin, Hct-hematokrit

Uticaj trovanja olovom na sadržaj hemoglobina, eritrocita i hematokrita u krvi eksperimentalnih životinja, kao i efekat detoksikacije glutaciona i liponske kiseline upoređen je na slici 1.

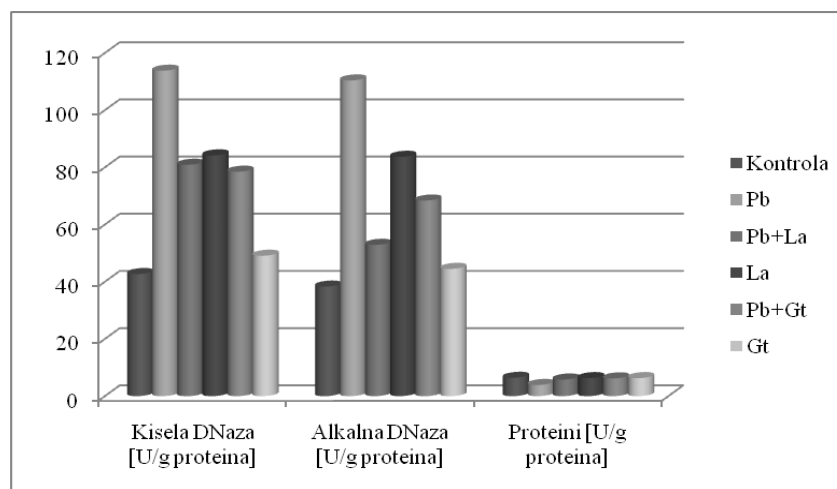


Slika 2. Grafički prikaz standardnih hematoloških parametara krvi

Rezultati određivanja aktivnosti enzima jetre, kisele i alkalne DNaze, eksperimentalnih životinja koji su bili izloženi trovanju olovo(II)-acetatom, a takođe i rezultati merenja istih u prisustvu La i Gt, prikazani su u tabeli 2. Na slici 2 ilustrovan je međusobni odnos ovih parametara stanja jetre u prisustvu ispitivanih agenasa.

Tabela 2. Rezultati određivanja enzima jetre kisele i alkalne DNaze i proteina

	Kisela DNaza [U/g proteina]	Alkalna DNaza [U/g proteina]	Proteini [U/g proteina]
Kontrola	42.7	38.3	6.4
Pb	113.8	110.4	3.9
Pb+La	80.9	52.9	5.8
La	84.2	83.7	6.3
Pb+Gt	78.5	68.4	6.2
Gt	49.1	44.5	6.3



Slika 3. Grafički prikaz rezultata aktivnosti enzima jetre i proteina

Diskusija

Rezultati hematološke analize krvi pokazali su da se efekti sistematskog trovanja olovom mogu pratiti merenjem nivoa hemoglobina, eritrocita i hematokrita. Nivo Hb u krvi značajno opada, za oko 35% u odnosu na grupu koja je bila na normalnom režimu života i ishrane. Izloženost olovu dovodi do opadanja broja eritrocita u krvi, od $7.3 \times 10^{12}/L$ do $4.5 \times 10^{12}/L$. Dodavanjem glutathiona, dan nakon unošenja olova, nivo Hb i eritrocita u krvi se skoro približava vrednostima kontrolne grupe životinja. To je verovatno iz razloga što se uneto olovo veže za aktivno mesto glutathiona (–SH) i tako "blokira" i onemogućuje njegovo toksično dejstvo. To može biti osnova pretpostavke da se unošenjem hrane bogate proteinima može smanjiti resorpcija olova.[7] Prema podacima iz tabele 1 i sa slike 1 vidi se da je liponska kiselina "dobar protivotrov" kod trovanja olovom. Dodatak ovog saplementa eksperimentalnim životinjama nakon trovanja olovom eliminiše negativne efekte koje ispoljava olovo na hematološke parametre krvi (RBC, Hb, Hct). To je verovatno zbog veće mogućnosti blokiranja Pb^{2+} -jona i građenja helatnog kompleksa preko dva aktivna –SH centra po molekulu La. Vremenska razlika između unošenja olova i liponske kiseline (jedan dan), ukazuje na mogućnost da liponska kiselina može biti dobar saplement u cilju smanjenja toksičnog dejstva olova.

Rezultati određivanja enzima jetre, kisele i alkalne DNaze, pokazali su da olovo višestruko povećava vrednost ovih enzima (oko 3 puta). Dodatkom saplementa u periodu istom kao što je bila i izloženost uticaju olova, delom se umanjuje efekat trovanja. Efikasniji je uticaj liponske kiseline. Sadržaj proteina jetre je značajno umanjen kod eksperimentalnih životinja koje su tretirane olovom(II)-acetatom. Dodatkom „protivotrova“ (La, Gt) nepoželjni efekat prisutnog olova se značajno smanjuje, skoro eliminiše.

Zaključak

Ova studija na eksperimentalnim životinjama je pokazala da sistematsko izlaganje uticaju olova ima za posledicu značajno smanjenje vrednosti hematoloških parametara analize krvi (Hb, RBC, Hct). Nepoželjni efekti se mogu uspešno smanjiti, skoro eliminisati pomoću liponske kiseline i glutathiona koji se dodaju uz redovnu ishranu. Rezultati prezentovani u ovom radu pokazuju da se olovo delom akumulira u jetri i da se taj efekat njegovog prisustva može meriti preko aktivnosti enzima DNaze.

Reference

- [1] Mahaffey, K. R. *Factors modifying susceptibility to lead toxicity, Dietary and Environmental lead*, Elsevier, New York, 1985, 373-420.
- [2] Munoz, E., Palermo, S. *Food Chem.* 2006, 94, 478-483
- [3] Apostoli, P., Marconeli, G., Maricolo, R. *Sci. Total Envir.* 1992, 120, 127-134
- [4] Counis, M. F. *Mol. Cell. Biol.* 1998, 18, 3612-3619
- [5] Kaličanin, B., Nikolić, R. *Anal. Chim. Acta* 2004, 525(1), 114-119
- [6] Karlson, P. *Biokemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1992
- [7] Sayeda, A. L., Newairy, A. *Food Chem. Tox.* 2009, 47, 813-818
- [8] Kocić, G., Pavlović, D., Pavlović, R., Nikolić, G., Cvetković, T., Stojanović, I., Kocić, R. *Comp. Hepatol.* 2004, 3(6), 1-9
- [9] Kocić, G., Vlahović, P., Pavlović, D., Kocić, R., Jevtović, T., Cvetković, T., Stojanović, I. *Arch. Physiol. Biochem.* 1998, 106, 91-99



FLAKES MADE FROM POLYMER CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS – MANUFACTURING, CHARACTERISATION, MODIFICATION AND APPLICATIONS OF FLAKES

Anka Trajkovska Petkoska¹, Anita Trajkovska²

¹University St. Kliment Ohridski-Bitola, Faculty of Technology and Technical Sciences-Veles,
R. Macedonia, anka.trajkovska@uklo.edu.mk

²trajkovska_anita@yahoo.com

Abstract

Cholesteric liquid crystals (CLC) are materials, which exhibit unique optical properties, such as selective reflection and circular polarization. Proper molecular design of polymer CLCs (PCLC) yield materials with varying pitch lengths that can reflect color from deep UV- to far IR-region, as well as ability to be processed easily into large-area, monodomain, defect-free films, which opens wide range of opportunities for many applications, such as notch filters, reflectors, polarizers, as well as novel displays.

In this work shaped PCLC flakes have been proposed for novel optical applications. Most of the prior techniques for preparation of PCLC films and irregularly-shaped flakes have been covered in the previous work. Due to certain disadvantages of irregularly-shaped flakes, it was of crucial importance to find a way to make tailored flakes with controllable shapes, sizes and properties from a PCLC material.

Details of the preparation method of shaped PCLC flakes by soft lithography (also covered by US patent 7,238,316 B2, 2007), are disclosed in the first part of this work, followed by the flakes' characterization data. Examples of modified flakes' electro-optical properties by the aid of various dopants are given, as well. For this purpose, conductive dopants (different types of carbon nanotubes, carbon blacks, metal particles) and dopants with high dielectric constant (various TiO₂ and BaTiO₃ particles) were chosen.

Finally, some novel applications utilizing PCLC flakes will be highlighted. Among them, chemical sensor application and PCLC-particle display, which offers the possibility for a thin, reflective, light-weight, flexible device that uses little power, will be particularly emphasized.

Key words: polymer cholesteric liquid crystals, flakes, soft lithography, modification, characterisation

1. Introduction

Liquid crystals (LCs) represent a special condensed matter phase, which falls between disordered isotropic liquids and 3D-ordered solid crystals. They possess the fluidity of a liquid phase, and at the same time, exhibit an orientational and a certain degree of positional order, similar like the crystal lattice. In general, LC phase consists of highly anisotropic rod-like (calamatic) or discotic (disk-like) molecules. The anisotropic molecular shape and the presence of a certain degree of order are responsible for pronounced anisotropic optical, electrical, magnetic, and mechanical properties, which have found many unique applications in optics, electronics, photonics, etc. According to the microscopic order and the interaction between LC molecules, there are different classes of LC phases (or so-called mesophases), such as *nematic*, *cholesteric* and *smectic* [1,2]. Nematics have no positional order, but only long-range orientational order, which direction is described by the so-called *director*. *Cholesteric LC* (CLCs) are composed of nematic sublayers, which director rotates in a helical fashion around an axis perpendicular to the sublayers with a period p (*pitch length*) [1].

LC materials presented in this work are thermotropic cholesteric LCs [3,4]. The pitch length and the helical twist sense together with the refractive index of the cholesteric material determine the optical properties of this mesophase, among which is the selective reflection. "*Bragg-like*" selective reflection from a CLC film occurs at wavelengths that satisfy the following relationship [5]:

$$\lambda_0 = \bar{n}p \left[\cos \frac{1}{2} \left\{ \sin^{-1} \left(\frac{1}{\bar{n}} \sin \varphi_i \right) + \sin^{-1} \left(\frac{1}{\bar{n}} \sin \varphi_s \right) \right\} \right]$$

where λ_0 is the wavelength at which the reflection occurs [6], \bar{n} is the average refractive index given with $\bar{n} = \sqrt{(n_e^2 + 2n_o^2)/3}$, n_e and n_o are the extraordinary and ordinary index of refraction of the nematic sublayers, respectively, φ_i and φ_s are the angles of incidence and observation, respectively. The bandwidth of selective reflection, $\Delta\lambda$ is dictated by the birefringence of the material, Δn , expressed as $\Delta\lambda = p\Delta n$ and $\Delta n = n_e - n_o$. For $\varphi_i = \varphi_s = 0$, the selective reflection is: $\lambda_0 = \bar{n}p \cos \varphi$.

When *circularly polarized light* having the same handedness as that of cholesteric film is incident on the cholesteric stack, it will be totally reflected and will maintain the handedness of the incident beam. Circularly polarized light of the opposite sense will be transmitted undisturbed. Outside the selective reflection band, light incident on a cholesteric film will be unaffected regardless of its polarization state [7]. The color (hue and saturation) of a CLC film depends on the chemical structures of the LC molecules, the orientations of the molecules, the nature and concentration of chiral dopants (if any), the thickness of CLC layer and other factors such as temperature, pressure, magnetic and/or electric field [8]. Proper molecular design of LC molecules can yield CLC materials with varying pitch lengths that can reflect color from deep UV- to far IR- region. Furthermore, the helical molecular order can be fixed if the degree of freedom of molecular motion is limited; e.g. by designing high molecular weight CLC material (***polymer cholesteric liquid crystals, PCLCs***) or by cross-linking. The long-chain nature of PCLC materials may result in glass-formation, ease of processing into films, and good mechanical and thermal stability, which opens possibilities for many novel applications, such as notch filters, reflectors, polarizers, etc [1,8-10].

In this work, flakes made from the PCLC material are presented. Most of the techniques for preparation of PCLC films and irregularly shaped flakes are covered in previous work [11,12]. For optical applications in particular, the irregularly shaped PCLC flakes, presented in Fig. 1, exhibit light scattering from the sharp edges, besides no good control over the flake

dimensions during their manufacturing. Therefore, it was of crucial importance to find a way to shape the PCLC material or film into controllable shaped particles (shaped flakes) [13-16].

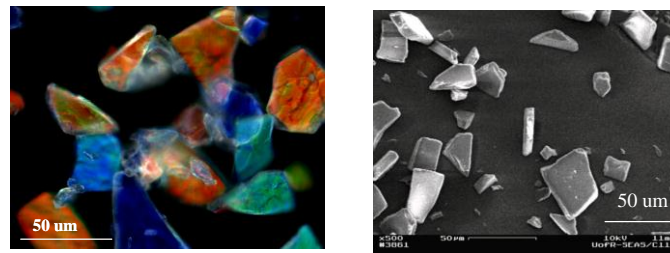


Fig.1. Randomly shaped flakes: a) image taken with polarizing optical microscope (POM) in a reflective mode between crossed polarizers (true color), and b) electron micrograph taken with scanning electron microscope (SEM).

Shaped PCLC flakes have potential to be used in numerous passive and active electro-optic applications. *Passive applications* of flakes include use in the military as decals, in decorative/cosmetic inks and paints, in document security, in stereoscopic printing, and as retarders, waveplates, filters and polarizers. In *active applications*, PCLC flakes can be used for camouflage of military vehicles, smart windows, color filters, multi-color flexible displays like “electronic paper”, smart cards, electronic labels and billboard signs [2,10,17-20]. The active applications require strict electro-optic control. The most attractive active application of PCLC flakes is in a novel particle display technology with a number of advantages over the existing particle displays.

2. Experimental

2.1. Manufacturing of shaped PCLC flakes

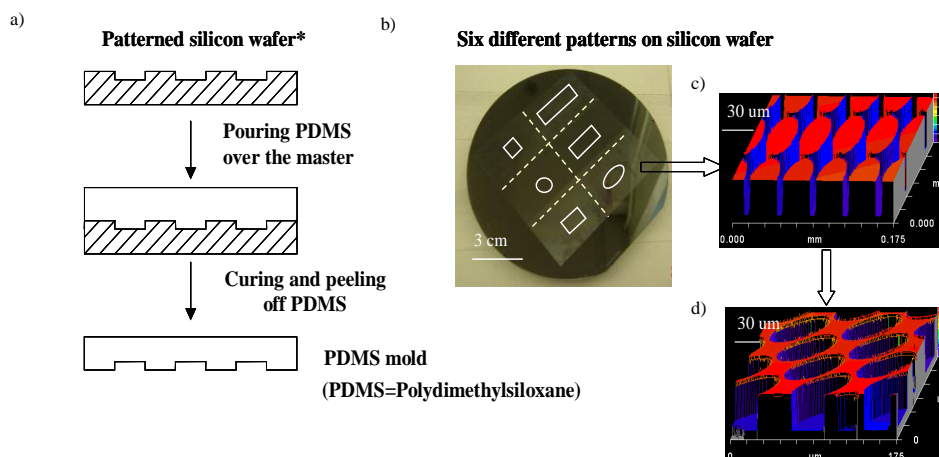


Fig. 2. a) Scheme of the process to produce a PDMS mold on a rigid patterned silicon wafer, b) patterned silicon wafer, c) example of ellipsoidal shaped pattern on the silicon wafer scanned with a white light profilometer, d) white light profilometer image of a PDMS mold as an inverse replica of the patterned silicon wafer shown in c).

To overcome the flake size variations, and consequently, to be able to control and model the flake behavior in an electric field, a method for manufacturing shaped PCLC flakes was invented by one of the authors [13-16]. The invented method for making shaped flakes, which has been shown to be very effective and reproducible, is based on *soft lithography* technique (Fig. 2).

According to the invention, shaped flakes are made in a flexible polydimethylsiloxane (PDMS) mold with a pattern on it. Namely, a patterned silicon wafer is used as a rigid master (template) over which a PDMS elastomeric material is cast (Fig. 1a). After hardening, the PDMS replica is peeled off from the silicon wafer to give an inverse replica of the wafer. Such replica constitutes a flexible mold for making shaped flakes. Depending on the design on the patterned silicon wafer, different shapes of flakes (Fig. 3 and 4) can be manufactured in PDMS molds [13-15].

2.2. Characterization of PCLC flakes

Different techniques were used for characterization of shaped PCLC flakes [14,15]. Flakes were characterized in terms of their shape, surface structure and uniformity using polarized optical microscopy (POM, Fig. 3), scanning electron microscopy (SEM, Fig. 4), white light interferometry, and other techniques.

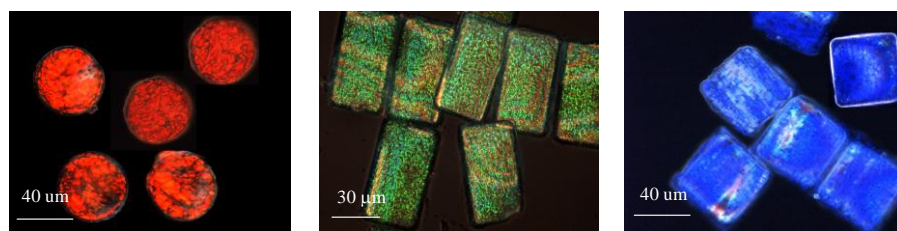


Fig. 3. Shaped flakes characterized by POM in the reflective mode with crossed polarizers. (Under illumination at near normal incidence, the flakes appear red, green and blue (from left to right).

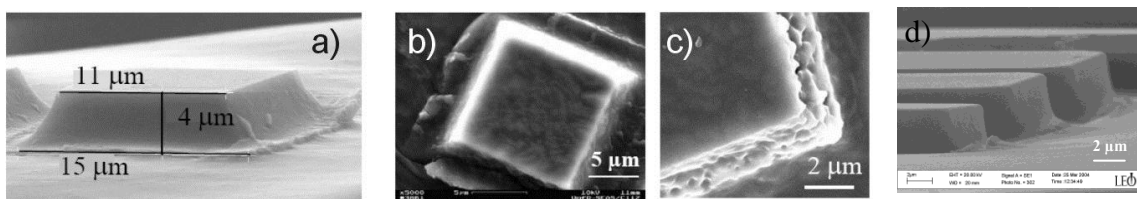


Fig. 4. Shaped flakes characterized by SEM: a) single filling to produce dimensions of a square shaped flake made of single PCLC material, b) top view of the square flake, c) shaped flake made of multiple layers (filling) of PCLC materials, d) dimensional uniformity of rectangle shaped flakes.

2.3. Modification of PCLC flakes properties

In this work different types of dopants, which alter the dielectric properties of PCLC's were considered, as well [14,15,21]. Two types of dopants were incorporated into PCLC materials. The first class of dopants, conductive dopants, consisting of either carbon-based or metallic particles, show large increases in composites' conductivity with percolation thresholds ranging from 0.4 vol % to 30 vol %, depending on the size and shape of the dopant particles

(Fig. 5). The conductive dopants, also, introduce a charge (positive or negative) to the flakes. The second class of dopants, inorganic insulating dopants, change the dielectric constant from 2 (for neat PCLC) to <10 at dopant levels of ~ 30 vol %, accompanied by an increase in density (Fig. 6) [14, 21].

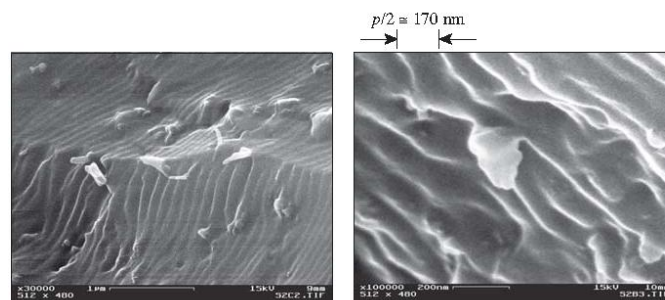
In Table 1 are given some of the dopants used in this work and their effect on PCLC matrix. All dopants are grouped in three main groups: (1) carbon-based dopants (conductive), (2) metal-based dopants (conductive), and (3) inorganic dopants (nonconductive, exhibiting high dielectric constant).

Table 1. Dopants used for PCLC modifications [21]

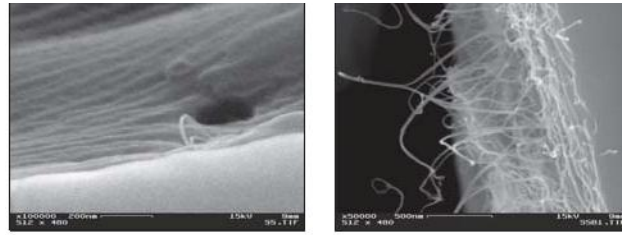
Dopant	Particle size*	PT (vol %)	Conductivity (1 kHz) at PT [S/m]	Dielectric constant (10 kHz) at PT or at vol %
Neat PCLC (no dopant)	—	—	$\sim 1 \times 10^{-9}$	2.1
1) C-based				
CB VPA	17 nm	2	1×10^{-5}	10
CB M	75 nm	6	1×10^{-5}	10
SWNT-1	1.4×2 to $5 \mu\text{m}$	0.7	1×10^{-6}	5
SWNT-2	$1.1 \text{ nm} \times 0.5$ to $100 \mu\text{m}$	0.4	1×10^{-6}	2.2
MWNT	10 to $20 \text{ nm} \times$ 0.5 to $200 \mu\text{m}$	0.8	$\sim 1 \times 10^{-3}$	10
2) Metal-based				
CI-HQ	$1.1 \mu\text{m}$	20	1	—
ITO	$3.38 \mu\text{m}$	25	$\sim 1 \times 10^{-4}$	5
Al flakes	$12 \mu\text{m}$	30	$\sim 1 \times 10^{-2}$	20
3) Inorganic				
BaTiO ₃ -1	70 nm	—	—	7.7 (27.0)
BaTiO ₃ -2	1 to $1.1 \mu\text{m}$	—	—	6.1 (32.0)
BaTiO ₃ -3	1.3 to $1.8 \mu\text{m}$	—	—	5.8 (27.0)
TiO ₂ -1	30 nm	—	—	5.2 (54.4)
TiO ₂ -2	$10 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$	—	—	7.5 (22.0)

*Primary average particle dimensions.

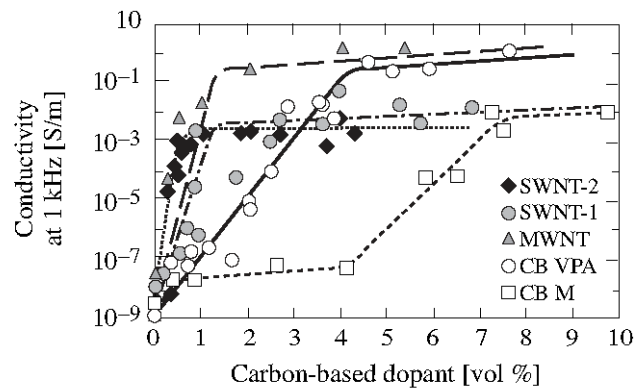
Legend: CB VPA - carbon black Vulcan PA90, CB M - carbon black Monarch M120, SWNT-1 is single carbon walled nanotubes (type 1), SWNT-2 is single walled carbon nanotubes (type 2), MWNT - multiwalled carbon nanotubes, CI-HQ - carbonyl iron, ITO – indium tin oxide, BT – barium titanate.



a)

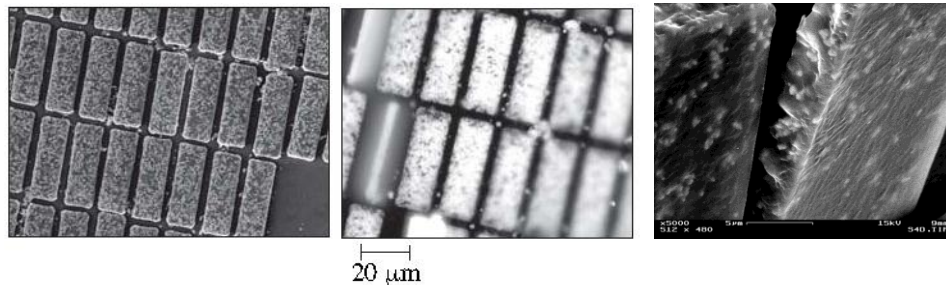


b)

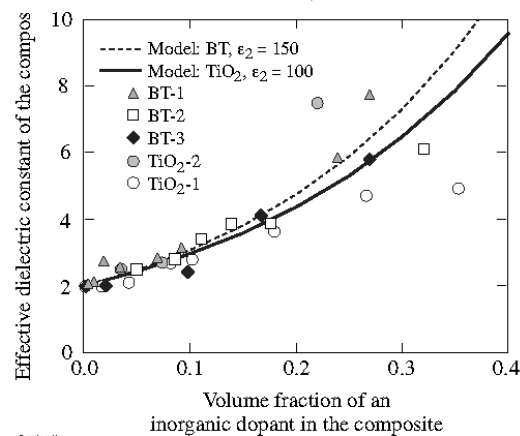


c)

Fig. 5. a) SEM pictures of 5 vol.% CB VPA in PCLC, b) 1.2 vol.% SWNT-1 doped PCLC flakes, c) Carbon-based dopants (CB and carbon nanotubes): comparison of conductivity at 1 kHz vs. dopant concentration.



a)



b)

Fig. 6. a) SEM images of BaTiO₃-doped PCLC flakes. b) Comparison of dielectric constant at 10 kHz for PCLC composites using inorganic dopants BaTiO₃ and TiO₂.

The percolation threshold (PT), as the actual insulating-to-conducting transition in the polymer composite, occurs when the conductive dopant concentration exceeds a critical value that is characterized by a sharp jump in the conductivity by many orders of magnitude (Fig. 7). The concentration, at which PT occurs, depends on many factors, such as the nature of both the polymer host and the dopant, the composite porosity, dopants' dispersion and their alignment, chemical interactions, processing method, and the presence of surfactants, ionic salts, and shear force (if any).

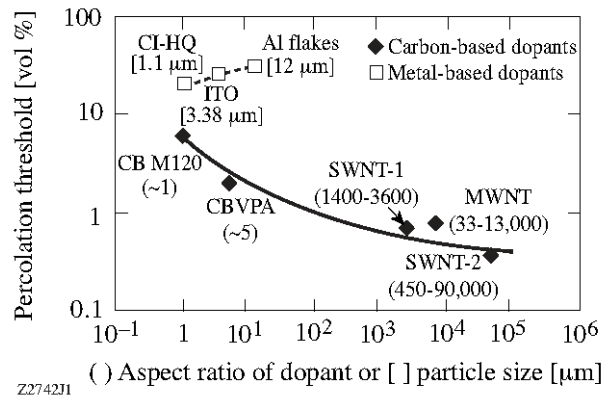


Fig. 7. PT vs. dopant average aspect ratio (range given in parentheses) or particle size [given in brackets]. [Lines are drawn to guide the eye].

2.4. Electro-optical applications of PCLC flakes

An electro-optic device consists of a cell assembled of two indium tin oxide (ITO)-coated glass substrates, which is filled with suspension made of PCLC flakes in a suitable host fluid (e.g. propylene carbonate, gamma butyrolactone, ethylene glycol, polyethylene glycol 200, etc...) [14,15]. When an alternating current (AC) field is applied to the test device (shown in Fig. 8a), flakes that initially lie nearly parallel to the cell substrates rotate about 90° about their longest axis. For instance, an applied electric field of $\geq 10 \text{ mV}_{\text{rms}}/\mu\text{m}$ (*rms*: root mean square) between 10 and 1000 Hz, initiates flake reorientation with temporal response on the order of ten to hundreds of milliseconds. Selective reflection colors are shifted and diminished as the flakes rotate (Fig. 8b).

Doped flakes were used in direct-current (DC) regime. The DC regime is of particular interest, because the use of low conductivity host fluids has benefits compared to the use of higher conductivity AC host fluids. DC hosts do not exhibit large changes in conductivity with time, and they are less costly. Generally, silicone oils like, SIT 7757, DMS T05 and DMS E01/E09 (products by Gelest Inc., Morrisville, PA) were used in DC regime experiments with PCLC flakes (doped ones). The main purpose of doping of PCLC flakes was to increase the difference in dielectric properties between the host and the flakes [14,15,22,23].

Doped conductive flakes (doped with carbon blacks or carbon nanotubes) behave the same in these silicone host oils: *translational* motion (up to the top of the cell-down to the bottom of the cell) depending of the polarity of the applied field, plus 180° *reorientation*.

Doped flakes with increased dielectric constant e.g. flakes doped with TiO₂ show 90° reorientation in low conductive and low dielectric constant silicone oils, and they were not sensitive to polarity of the applied electric field.

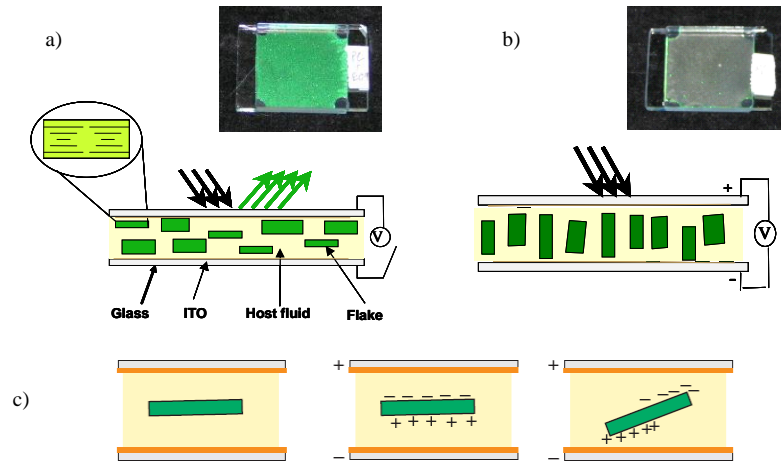


Fig. 8. Typical cell device filled with a suspension of flakes and host fluid: a) before, and b) after application of an electric field. Insets: photos of actual cell devices: before (reflective-bright state) and after application of the field (dark-nonreflective state); c) Generation of a dipole moment on a flake particle when an electric field is applied (Maxwell-Wagner polarization).

3. Results and Discussion

The results accomplished within this work are summarized below.

- 1) The mechanism leading to the flake reorientation in a host fluid (fluid with relatively high dielectric constant and low/moderate conductivity) under an applied AC field has been attributed to *Maxwell-Wagner polarization*. Charge accumulates on the boundaries between the flake and the host fluid inducing an interfacial surface polarization and a dipole moment (Fig. 8c) [14,15]. The interfacial polarization of PCLC flakes allows the required driving voltage for the flake 90° reorientation to be lower than the other competitive technologies. Also, this process for the flake reorientation is different than the processes employed by other particle display technologies (e.g. *E-Ink*, Fig. 9a and *Gyricon*, Fig. 9b), where an electrophoresis of charged particles (with permanent dipole moment) is the main operating mechanism [18,19].

2)

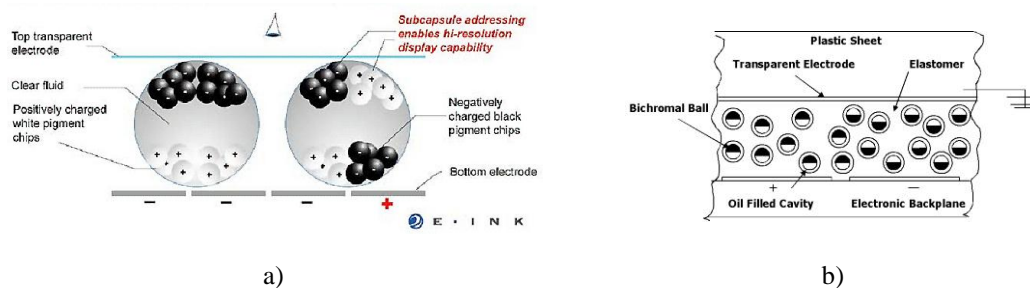


Fig 9. Schemes of: a) *E-Ink*, and b) *Gyricon* electrophoretic devices with charged particles.

2. The electro-optical behavior of PCLC flake reorientation in a suitable host fluid under an applied electric field was mathematically modeled with the software package MATLAB Simulink [13,22]. The model was based on the assumption that the driving force for the flake reorientation is a combination of three torques in the system: *electrostatic*,

hydrodynamic and gravitational torques, when an electric field is applied. The predicted model data agrees very well with the experimental observations without using any adjustable parameters. The reorientation time of the flake was found to be a function of: a) shape and size of the flakes, b) PCLC material (doped vs. undoped, crosslinked vs. non-crosslinked PCLC), c) the host fluid properties, and d) the parameters of the applied electric field [14,15,22].

3. The flake work was extended to DC (direct-current) regime by *doping the PCLC material* used for flake manufacturing. The goal for PCLC doping was mainly to enhance the dielectric properties of the materials which are hosted in fluids like insulating silicone oils (non-expensive, long-lasting, stable properties over a long period of time, etc). Dopants used in this work were: a) carbon-based dopants (carbon blacks, single-walled and multi-walled nanotubes); b) metal-based dopants (Al flakes, ITO, carbonyl iron); and c) inorganic dopants (BaTiO_3 , TiO_2), which varied from nano- to micrometer dimensions [14,15,21,22,23].

4. Summary

4.1. Few potential applications of PCLC flakes

Due to their intrinsic cholesteric nature, *PCLC flakes provide bright, saturated, full color capabilities and circular polarization effects without the need of additional color filters and polarizers placed on rigid or flexible substrates* (Fig. 10a and b). They can reach more than 50% reflectivity (e.g. by multilayers of various PCLC materials as it was shown in Fig. 10c) with switching times from tens to hundreds ms and fields of tens of $\text{mV}/\mu\text{m}$ of the cell thickness. Devices based on PCLC flake/host systems envisioned for **sensor applications** can work with visible light switching (bright-dark states) by using voltage-coded flakes, e.g. flakes with different shapes/sizes or flakes made up of different materials, and/or changing the pitch length by exposing to vapors from certain organic chemicals (Fig. 10c) [14,15,24]. Such sensors can be made of PCLC flake materials that are sensitive to particular vapors. For instance, the vapors may cause “swelling” of the material, and thus, changes in the helical twist of the nematic sublayers, which in turn mean changes in the pitch length, and thus, shift in the flakes’ reflected color.

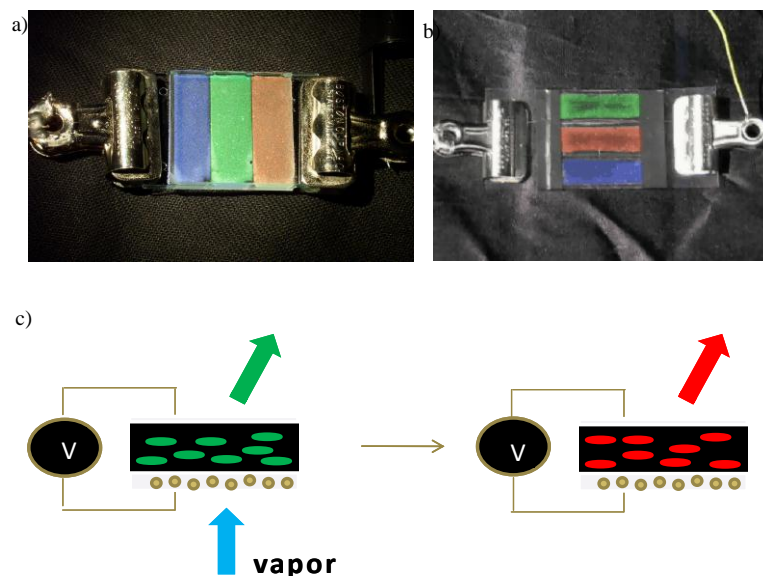


Fig. 10. Three-color PCLC flake devices: a) on rigid, b) on flexible substrates (cell thickness $\sim 100 \mu\text{m}$, ITO-coated Mylar substrates); c) vapour-sensitive device based on PCLC flakes (Note: the substrates of the cell are vapour porous).

Potential *display applications* of doped PCLC flakes in silicone oils are presented in Fig. 11. These devices show different reflected colors depending upon on the applied electric field polarization on the top substrate and the charge of the doped flakes.

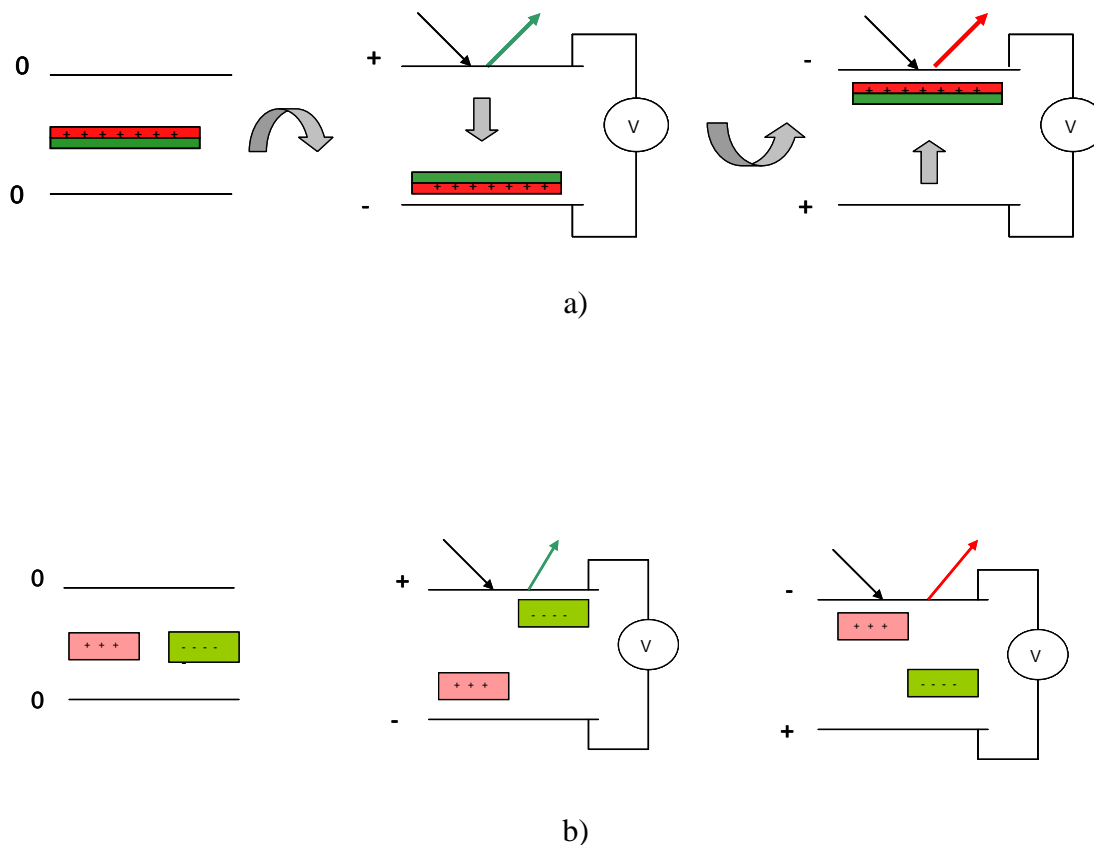


Fig. 11 . a) Composite layered flakes consist of neat and doped layer in a clear host fluid, b) two different colored doped flakes (single layers) in a dark-dyed host fluid.

Acknowledgement

This work was done at the University of Rochester, Laboratory for Laser Energetics in Rochester, NY, USA. The authors thank the supervisor Professor Dr. Stephen D. Jacobs, Mr. Kenneth Marshall and Dr. Tanya Kosci for their supervision and guidance. The authors, also acknowledge the Laboratory for Laser Energetics for generous Horton Fellowship support.

References

1. L. V. Blinov, *Electro-optical and magneto-Optical Properties of Liquid Crystals* (J. Wiley & Sons Ltd., **1983**).
2. P. Yeh, C. Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays* (New York: Wiley & Sons, **1999**).
3. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, 1977).
4. P. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics* (Taylor and Francis Ltd., **1997**).
5. D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **25**(9), 577-581 (**1970**).
6. J. L. Ferguson, *Mol. Cryst.* **1**, 293-307 (**1966**).

7. U. Theissen, S. J. Zilker, T. Pfeuffer, P. Strohhriegl, *Adv. Mat.* **12** (22), 1698-1700 (2000).
8. N. Tamaoki, *Adv. Mat.* **13**(15), 1135-1147 (2001).
9. A. Trajkovska, *Liquid Crystalline Oligofluorenes-Chiroptical Properties and Photoalignment*, (Verlag Dr. Müller, VDM ISBN 978-3-639-07096-5, Germany, 2008).
10. M. Schadt, *Ann. Rev. Mat. Sci.* **27**, 305-379 (1997).
11. E. M. Korenic, S. D. Jacobs, S. M. Faris, L. Li, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **317**, 197-219 (1998).
12. S. M. Faris, *U.S. Patent No. 5,364,557* (1994).
13. A. Trajkovska-Petkoska.; Jacobs, Stephen D.; Kosc, Tanya Z.; Marshall, Kenneth L., *U.S. Pat. 7,238,316 B2* (2007).
14. A.T. Petkoska, *PhD Thesis*, University of Rochester, Rochester, NY, 2007.
15. A. T. Petkoska, *Polymer Cholesteric Liquid Crystal Flakes – Their Electro Optic-Behaviour for Potential E-Paper Application* (Verlag Dr. Müller, VDM ISBN 978-3-639-06439-1, Germany, 2008).
16. A. Trajkovska-Petkoska, R. Varshneya, T. Z. Kosc, K. L. Marshall, S.D. Jacobs, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 217, 2004.
17. S.-T. Wu, D.-K. Yang, *Reflective Liquid Crystal Displays* (J, Wiley & Sons Ltd., 2001).
18. B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, J. Jacobson, *Nature* **394**(6690), 253-255 (1998).
19. N. K. Sheridan, M. A. Berkovitz, *Proc. of SID*, **18**(3-4), 289-293 (1977).
20. J. W. Doane, *Polymer Dispersed Liquid Crystal Displays, Liquid Crystals, Applications and Uses* (London: World Scientific, 1990), (1) 361-395.
21. A. Trajkovska-Petkoska, S. D. Jacobs, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2007.
22. A. Trajkovska-Petkoska, T. Z. Kosc, K. L. Marshall, K. Hasman, S. D. Jacobs, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 094907.
23. A. Trajkovska-Petkoska, S. D. Jacobs, K. L. Marshall, T. Z. Kosc, *U.S. Pat. No. 7,713,436 B1* (2010).
24. A.T. Petkoska, *NATO ASI-Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, June 2010, Sozopol, Bulgaria (2010).



A QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF TAUTOMERISM OF 4,5-DISUBSTITUTED-1,2,4-TRIAZOLINE-3-THION

Vesna Dimova

*University Ss. Cyril and Methodius, Faculty of Technology and Metallurgy
Rudjer Boskovic 16, 1000 Skopje, Republic of Macedonia
e-mail: vdimova@tmf.ukim.edu.mk*

Abstract

4-phenyl-5-(4-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazoline-3-thion (TT) was obtained by the oxidative cyclization of the appropriate 4-hydroxybenzoyl phenylthiosemicarbazide. From the obtained spectral analysis it is possible to consider that the TT may exist in thion-thiol tautomeric forms. The molecular conformations and electronic properties of TT containing various reaction centers were investigated by the semiempirical methods: AM1 and PM3. The total energies, heats of formation, dipole moments, geometric parameters, ionization potential, full atomic charges, E_{HOMO} and E_{LUMO} (energies of frontier molecular orbital) and their electron densities were calculated. Ionization constants and protonation site in 4-phenyl-5-(4-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazoline-3-thion molecule were obtained experimentally. The conformations and electronic properties of protonation species were also performed by AM1 and PM3 treatments. The proton affinities for the different atoms (nitrogen, oxygen and sulfur) of the investigated triazole molecule were calculated using AM1 and PM3, and possible protonation sites were discussed.

Key words: 1,2,4-Triazolin-3-thion, AM1, PM3, Total Energies, Heats of Formation

INTRODUCTION

The 1,2,4-triazole nucleus is associated with diverse pharmacological activities such as antibacterial, antifungal, hypoglycemic, antihypertensive and analgesic properties. During the last ten years, some new 1,2,4-triazole derivatives were synthesized and investigated [1]. This paper reports semi empirical quantum chemical investigation of triazole derivative, which was synthesized [1a] and its acid dissociation constant (important from various points of view), was determined, experimentally [1e]. Triazole compounds are five member ring containing three nitrogen atoms, which exist mainly with different structural formulas. Mercapto derivatives of 4,5-disubstituted-1,2,4-triazoles are especially interesting as complexing agents due to presence of four potential donor atoms: three nitrogen, one sulphur and one oxygen. Consequently many metal derivatives of ligands of this type have been prepared, and they have also been used as analytical reagents [2]. Mercapto triazoles have been proposed to exist as thione-thiol tautomers, both in solute and in solid state.

In continuation of our interest for 4,5-disubstituted-1,2,4-triazole derivatives [1], 4-phenyl-5-(4-hydroxyphenyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazoline-3-thion (**TT**) obtained by oxidative cyclization of the appropriate 4-hydroxybenzoyl phenylthiosemicarbazide, was chosen for quantum-chemical study (Fig. 1). It is important that the tautomeric interconversion must be taken into consideration to investigate the physical and chemical properties of the compounds which exist in a tautomeric equilibrium (thion - thiol forms).

The molecular conformations and electronic properties of chosen **TT** molecule containing various reaction centers were investigated by the semiempirical methods: AM1 and PM3. The total energies, heats of formation, dipole moments, rotational barriers, geometric

parameters, ionization potential, full atomic charges, E_{HOMO} and E_{LUMO} (energies of frontier molecular orbitals) and their electron densities were calculated and discussed.

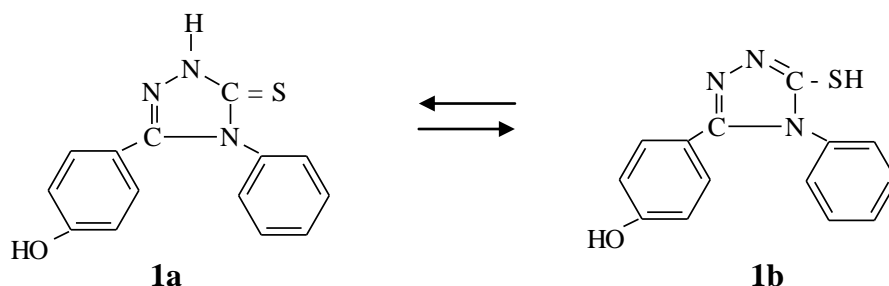


Figure 1. Thion **1a** and thiol **1b** tautomers of 4-phenyl-5-(4-hydroxyphenyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazoline-3-thion (**TT**)

The proton affinities for the different atoms (nitrogen, oxygen and sulfur) of the investigated triazole molecule were calculated using AM1 and PM3 and possible protonation sites were discussed.

EXPERIMENTAL

General procedure. Procedure for preparation of **TT** was reported elsewhere [1a].

Identification and characterization of TT. IR [λ_{max}/cm^{-1}]: 1500 (C=N); 1330 (C=S); 1H NMR [DMSO- d_6 , ppm]: 10.0 (bs, 1H, OH), 14.00 (bs, 1H, NH); UV[EtOH, λ/nm]: 255; 267; 285; Melting point: 250°C; Yield 95%.

Quantum chemical investigation. Theoretical calculation were carry out at the restricted Hartree-Fock level (RHF) using AM1 and PM3 semi empirical SCF-MO method in the HYPERCHEM program. All the structure were optimized to a gradient norm of <0.1.

RESULTS AND DISCUSSION

Absorption spectra. As in the case of other heterocyclic thiones [3,4], it is possible to consider that the 1,2,4-triazoline-3-thions may exist in **thion-thiol** tautomeric forms. The UV spectra of **TT** in neutral media (water) was characterized by the presence of absorption maxima at about 255 nm, 267 nm and 285 nm, characteristic of electron transition in the 1,2,4-triazoline-3-thione ring [3]. Those results showed that the thion structure dominates: maximum at 255 and 285 nm, indicated that compound exist predominantly in the thion form in ethanolic solution [**1f**] and maximum at 285 nm indicated the presence of a chromophoric C=S group. In addition to the UV data, the IR and NMR data of compound support the thion form in solid state and in nonpolar solvent; IR spectra in KBr disk showed no absorption bands at about 2600-2550 cm^{-1}

which is indicative of the thiol form; the IR absorption due to C=S functions in **TT** appeared at about 1330 cm^{-1} [1]. The 1H NMR spectra of **TT** in DMSO- d_6 exhibited the NH signals between 13.55 and 14.10 ppm (supporting the thion structure) [1a,2]. The signals associated with other functional groups appeared in the expected regions.

The chosen molecule contains one hetero- and two aromatic rings, and interaction between them affect on the proton affinity and other properties. In this study, the semiempirical methods: AM1 and PM3 were used for detailed quantum-chemical investigation of 4-phenyl-5-(4-hydroxyphenyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazoline-

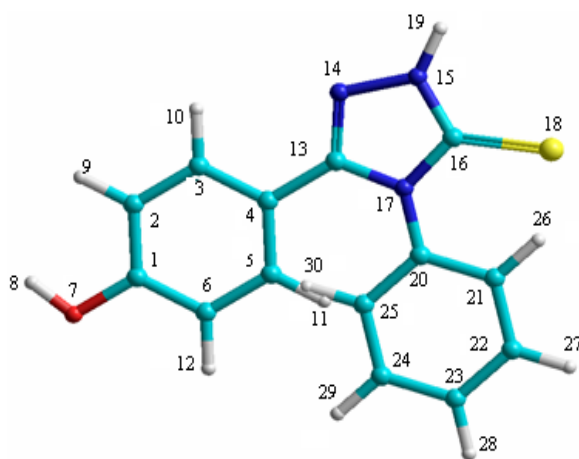


Figure 2. Molecular structure of **TT** showing atomic numeration

3-thion (**TT**).

Geometry features of TT. The study of the geometry and preferred conformation of **TT** is important because of the possible usefulness of such information as an aid to the understanding of mode of action of **TT** as acid as and base and co-coordinative species. Two isomeric forms, namely thione and thiol forms, of the **TT** are possible (Fig. 1; **1a** and **1b**). The optimized geometrical parameters of thione and thiole form of the studied **TT**, such as: bond length; angle and atomic charge are presented in Tables 1 and 2.

Bond length characteristic for 1,2,4-triazoline-3-thione/thiole moiety are: C13-N14; N14-N15; N15-C16; C16-S18; C16-N17 and N17-C13. According the results obtained for those distances, after geometrical optimization using three methods, N-N distance in thiole form (**1a**) is around 1.3216 Å (AM1) and 1.3458 Å (PM3), which is little shorter form corresponding one in 1,24-triazole (1.350 Å), substitute 5-thione-1,24-triazole [5] and from normal N-N bond (1.470 Å). Kipping in mind that N-N bond in thiole form (**1b**) is between two sp^2 hybridized nitrogen atoms; more bond shortening is expected (1.2878 ÷ 1.3037 Å).

Table 1. Selected geometrical parameters of the thione (1a) and thiol (1b) tautomers

	Length [Å]				Angle [deg]				
	1a		1b		1a		1b		
	AM1	PM3	AM1	PM3	AM1	PM3	AM1	PM3	PM3
C4-C13	1.4900	1.4810	1.4878	1.4855	C4-13-N14	113.491	112.625	113.641	111.404
C13-N14	1.3646	1.3516	1.3829	1.3671	C13-N14-N15	108.990	110.600	112.150	112.194
N14-N15	1.3216	1.3458	1.2878	1.3037	N14-N15-C16	112.577	111.369	109.230	110.314
N15-C16	1.4052	1.3849	1.3794	1.3579	N15-C16-S18	119.003	120.834	108.701	109.427
C16-N17	1.4336	1.4362	1.4286	1.4321	S18-C16-N17	136.295	135.009	142.710	144.203
N17-C13	1.4568	1.4412	1.4471	1.4324	C13-N17-C16	105.78	107.884	103.844	106.255
N17-C20	1.4271	1.4652			C16-N17-C20	118.902	118.139	123.205	123.056
C16-S18	1.5963	1.6672	1.7079	1.7639	C13-N17-C20	135.318	133.976	132.951	130.689
C1-O7	1.3716	1.3633	1.3724	1.3649	C2-C1-O7	123.478	123.664	117.360	116.742
					C1-O7-H8	108.033	108.067	107.954	108.028

The C-N bonds in (**1a**) can be divide in two sets according to the bond distances observed. First set, C13-N14 and N15-C16 have values between 1.3432÷1.3646 Å and 1.3922÷1.4052 Å, respectively. Those values are larger than corresponding length in similar compounds (1.330 and 1.310) [5]. The N15-C16 bond is around 0.04 larger then C13-N14, difference that may be significant and which suggest a large double bond character in the second bond formed between two sp^2 hybridized atoms and their values are in accordance with literature one. The some observation can be made for second set C-N bonds (C16-N17 and C13-N17), with an evident larger values for bond distance compared with similar compounds (1.3742) [5].

Another explanation for larger C-N bond values probably is different type of hybridized N (sp^3) and C (sp^2) atoms, suggesting that the electron density is more localized among C13-N14-N15-C16-S18. Same discussion can be made for C-N bonds for thiole form as in thione form, although distance values are longer in **1b** than in **1a**. C=S bond length of 1.5363÷1.6671 Å in **1a** are in good agreement with theoretically calculated values for C=S bond for 3,4-disubstituted-5-thione-1,2,4-triazole (1.574 Å) [5]. The bond length of C16-S18 (1.6808÷1.7639 Å) in **1b** is longer than the double C=S bond (1.646 Å).

Table 2. Total energies, heats of formation, E_{HOMO} and E_{LUMO} energies of frontier molecular orbitals and dipol moments for thione (1a) and thiol (1b) tautomers

		E_{tot} [kcalmol ⁻¹]	ΔH_f^θ [kcalmol ⁻¹]	E_{HOMO}	E_{LUMO}	μ [D]
AM1	1a	-70908.669	132.942	-8.4913	-0.8311	4.080
	1b	-70868.725	138.952	-8.3008	-0.9299	6.845
PM3	1a	-64370.902	94.289	-8.4107	-1.2227	5.211
	1b	-63757.037	95.847	-8.4012	-1.1423	7.677

Total energies (E_{tot}), the heats of formation (ΔH_f^θ), ionization potential ($\text{IP} = -E_{\text{HOMO}}$), E_{HOMO} and E_{LUMO} energies of frontier molecular orbitals and dipole moments of **1a** and **1b** forms of **TT** have been calculated and given in Table 2. In fact, the stability of heterocyclic systems, such as **TT**, depends on the conjugation between the: heterocyclic ring, (in this case 1,2,4-triazole), aromatic rings and thion ($\text{C}=\text{S}$)/thiol ($\text{C}-\text{SH}$) group in position 3 in **TT** and the interaction between them. As seen from Tab. 2, **1a** is most stable form of **TT**. Since the 4,5-substituted-1,2,4-triazoline-3-thion molecule involves a tautomeric equilibrium of thion – thiol forms, it is plausible to consider that the **TT** exist in thion form.

According the literature, the experimental IP of 1,2,4-triazole molecule was 10.00 eV and calculated IP using AM1 and PM3 methods, 10.27 and 10.396 eV, respectively [6]. The results obtained from two semiempirical methods indicate that the ionization potential of thione form was higher than that of thiole form (Tab. 2).

Table 3. Atomic charges of the thione (1a) and thiol (1b) tautomers

	Atomic charge			
	1a		1b	
	AM1	PM3	AM1	PM3
O7	-0.242	-0.218	-0.243	-0.219
H8	0.224	0.202	0.220	0.197
H9	0.142	0.117	0.158	0.127
H10	0.161	0.136	0.174	0.158
H11	0.134	0.117	0.131	0.105
H12	0.156	0.127	0.135	0.111
C13	0.049	-0.057	-0.015	-0.176
N14	-0.086	-0.251	-0.091	-0.096
N15	-0.217	0.303	-0.059	-0.031
C16	0.050	-0.263	-0.252	-0.388
N17	-0.147	0.349	-0.087	0.410
S18	-0.218	-0.305	0.294	0.219
H19	0.310	0.133	-0.013	-0.012

In order to investigate the basicity of **TT**, prediction of possible protonation centers in molecule which containing various proton – acceptors atoms, is very significant. The atomic charges for tautomeric forms **1a** and **1b** are listed in Table 3. In accordance with the negative charge distribution on N, O and S atoms in **TT**, some important differences observed are that in tautomer **1a**, O7, S18 and N15 (by AM1) and S18, N14 and O7 (by PM3) were atoms with the largest electron density in the molecule. In thiole tautomer, O7 (by both methods) was the most negative charged atom. In accordance with the negative charge distribution on atoms in the **TT**, the S, O and N are predicted to be the main sites of the molecule for the electrophilic attack of hydrogen. In fact, the determination of the exact protonation place according the negative atomic charge distribution is difficult because the negative atomic charges are relatively similar for previously mentioned atoms. The most acidic hydrogen atom was one bonded to N15 (H19; 0.3100) in **1a** form, or hydrogen bonded to O7 in tautomer **1b** (H from OH; 0.202), but the electron deficiency was much lower in the second one. It would therefore be easier to pull the proton from **1a** than from **1b** and that the hydrogen atom involved in such a process would be that bonded to N15.

Next step for determination of the exact protonation center of **TT** system, was calculating the proton affinities for different atoms in the molecule. Calculations were made only for tautomer form **1a** of **TT**, during the fact that previously spectral investigation and those quantum – chemical result reported previously in this paper, showed that **TT** exist dominantly in thion form.

Table 4. Total energies and heats of formation for protonation forms for thion - TT (1a)

	S18		O7		N17		N14		N15	
	E_{tot} (kcal/mol)	ΔH_f^0 (kcal/mol)	E_{tot} (kcal/mol)	ΔH_f^0 (kcal/mol)	E_{tot} (kcal/mol)	ΔH_f^0 (kcal/mol)	E_{tot} (kcal/mol)	ΔH_f^0 (kcal/mol)	E_{tot} (kcal/mol)	ΔH_f^0 (kcal/mol)
AM1	-71065.89	290.617	-71055.50	301.015	-71083.92	272.58	-71097.24	259.27	-71086.35	270.16
PA	209.52		199.12		227.55		240.87		229.97	
PM3	-64573.63	245.13	-64535.06	283.70	-64560.69	258.07	-64579.34	239.41	-64569.02	249.74
PA	216.35		177.78		203.42		222.07		211.76	

Hence, the stable conformations for the monocations formed by the protonation of different atoms in **TT**, such as: S18, O7, N14, N15 and N17 were determined with full geometry optimization and the heats of formation (ΔH_f^0), calculated using AM1 and PM3 methods (Tab. 4).

The proton affinity values for the different atoms were calculated using the following equation:

$$PA = 367.2 + \Delta H_f^0(TT) + \Delta H_f^0(TTH^+)$$

where, PA is proton affinity, $\Delta H_f^0(TT)$ is the heat of formation for the **TT** molecule, $\Delta H_f^0(TTH^+)$ is the heat of formation for the cation and 367.2 is the heat of formation for the proton. For this reasons, **TT** molecule is predicted to be protonated in N14 atom in 1,2,4-triazole ring. Comparing the result shown in Tab. 4 it can be conclude that the PA of **TT** calculated for N14 is higher than the others. In other words, the electrophilic attack of the proton on the N14 atom is easier than the other atoms. According our previously experimental investigation, obtained values for pK (-4.424) and m (0.98) are characteristic for protonation of S atom from thiourea fragment of 1,2,4-triazoline-3-thione moiety of **TT**. However, if we consider the steric effect of bulk 4-hydroxy substituted aromatic ring in *orto* position to the N14 atom from 1,2,4-triazole ring, we can explained difference between previously experimental and theoretic result presentit in this work.

CONCLUSION

Quantum chemical investigations, in most cases can be used in structure elucidation of organic molecules and this kind of calculation should be performed as a prediction of possible synthesis and the stability of the predictive product. But in this case, when the object of investigation is a big and complex molecule, such is **TT**, the experimental results are one that are more accurate.

REFERENCE

- [1] a) Lazarevic, M., Dimova, V., Csanadi, J., Popsavin, M., Klisarova, Lj. *Bull. Chem. Technol. Macedonia* 1997, 16, 97-103; b) Perisic-Janjic, N., Acinski, M., Janjic, N., Lazarevic, M., Dimova, V. *Journal of Planar Chromatography* 2000, 13, 281-284; c) Lazarevic, M., Dimova, V., Molnar Gabor, D., Kakurinov, V., Colanceska, K. *Heterocyclic Communications* 2001, 7, 577-582; d) Dimova, V., Colanceska Ragenovic, K., Kakurinov, V. *Int. J. Mol. Sci.* 2006, 7, 119-129; e) Dimova, V., Perisic-Janjic, N. *OCAIJ* 2007, 3, 51-59; f) Daniloska, V., Blazevska-Gilev, J., Dimova, V., Fajgar, R., Tomovska, R. *Applied Surface Science* 2010, 256, 2276-2283; g) Dimova, V. *Tur. J. Chem.* 2010, 34, 1-12.
- [2] Gadujar, H. R. A., Gadag, R. V., Gajendragad, M. R. *J. Indian Chem. Soc.* 1983, 60, 889-893.
- [3] a) Rollas, S., Kalyoncuğlu, N., Sur-Altiner, D., Yeğençlü, Y. *Pharmazie*, 1993, 48, 308 – 309; b) Kubata, S., Uda, M. *Chem. Pharm. Bull.* 1973, 21, 1342-1350.
- [4] a) Masoud, M. S., Haggag, S. S., Hassan, O. A. *Rev. Roum. Chim.* 1996, 41, 21–25; b) Tsoleridis, C. A., Charistos, D. A., Vagenas, G. V. *J. Heterocyclic Chem.* 1997, 34, 1715–1719
- [5] Escobar-Valderama, J. L., Garcia-Tapia, J.H., Ramirez-Ortiz, J. Rosales, M. J., Toscano, R. A., Valdes-Martinez, J. *Can. J. Chem.* 1989, 67, 198-201.
- [6] Ikizler, A. A., Abbasoğlu, R. Saltek, N. Şerifova, M. *Tr. J. of Chemistry*, 1997, 21, 353-362.



A STUDY OF BEHAVIOUR OF SOME 1,2,4-TRIAZOLINE-3-THIONES IN SULFURIC ACID SOLUTION USING CHARACTERISTIC VECTOR ANALYSIS

Vesna Dimova

University Ss. Cyril and Methodius, Faculty of Technology and Metallurgy
Rudjer Boskovic 16, 1000 Skopje, Republic of Macedonia
tel: ++ 389 2 3088 260, fax: ++ 389 2 3065389
e-mail: vdimova@tmf.ukim.edu.mk

Abstract

The protonation process of selected 1,2,4-triazoline-3-thiones (TT), obtained by the cyclization of the appropriate thiosemicarbazides, was studied in aqueous sulphuric acid solutions, using ultraviolet spectrophotometric method, at room temperature. The method of characteristic vector analysis (CVA) was used to reconstruct the experimentally obtained UV spectra, to overcome difficulties in calculating of protonation constants of TT, and to separate the effect of protonation from the generalized medium effect. pK_{TH+} values were calculated using: Hammett acidity function method, Bunnett and Olsen method and Excess acidity function method. The obtained values for m and ϕ , were close to those characteristic for similar thio compounds, indicating that the protonation site in the molecule of TT is the S atom.

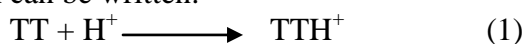
Key words: 1,2,4-triazoline-3-thiones, UV, protonation, CVA method,

INTRODUCTION

1,2,4-triazole and its derivatives represent one of the most biologically active classes of compounds, possessing a wide spectrum of activities (1,2,4-triazole nucleus is associated with diverse pharmacological activities such as antibacterial, antifungal, hypoglycemic, antihypertensive, and analgesic properties) [1-7]. During the last 10 years, some new 1,2,4-triazole derivatives were synthesized and investigated [8-12]. Triazole derivatives act as weak bases in acidic media [13]. The characteristics of 1,2,4-triazole compounds depend on the acid-base processes in the defined media. For this reason, the acid-base equilibrium of 1,2,4-triazole and its derivatives in different media has been studied by many authors [14,15]. Katritzky and Rees [14] determined the values of the ionization constants of 1,2,4-triazole as a base ($pK_B = 2.19$) and as an acid ($pK_{BH+} = 10.26$). In contrast to the widely studied acid-base properties of the carbonyl group, analogous thiocarbonyl compounds have received little attention. An acidity function (H_T) for thiocarbonyl bases has been constructed, and protonation data for a wide variety of the thiocarbonyl compounds have been reported [16,17].

The pK values have been determined of some 1,2,4-triazoline-3-thiones in sulfuric acid and sodium hydroxide media using the ultraviolet spectroscopy [15]. The scope of this work was the study of behaviour of some 5-substituted-4-phenyl-1,2,4-triazoline-3-thiones (TT) in sulfuric acid solution using characteristic vector analysis. Using the previous experience in this field, it was expected that 1,2,4-triazoline-3-thiones in strong mineral acid media behave as weak bases and the protonation process should take place. The aim of this work was to analyze the behaviour of the selected TT in strong mineral acid media and to determine the ionization constants, data which is not available in the literature.

For the calculation of pK_{BH+} values several methods known from the literature were applied. For the reaction of protonation of a weak base (such as 1,2,4-triazole) in strong mineral acid, the following equation can be written:



The equilibrium constant according to Hammett [18] can be defined with the following equation:

$$pK_{TTH^+} = H_0 + \log[c(TTH^+)/c(T)] \quad (2)$$

H_0 is Hammett acidity function, which represents acidity scale of the highly acidic media, and is used for the determination of a weak base strength [19], $c(TTH^+)$ is the concentration of the protonated form of compound, and $c(TT)$ is the concentration of the unprotonated form of compound. The original Hammett acidity function was upgraded by some authors. Their purpose was to reach more reliable pK_{TTH^+} values of the investigated compounds. Above all, it is found that H_0 acidity function depends on the class of the investigated compounds. Sometimes there are differences for closely related compounds, even with the same protonation center. Different values of H_0 are defined as H_X , which describe most accurately the protonation process of different groups of compounds. For thiocarbonyl compounds H_X is noticed as H_T and its values are established for 10% – 90% sulfuric acid aqueous solutions [16]. Accordingly, pK_{TTH^+} values can be defined by the equation:

$$pK_{TTH^+} = \log I + mH_T \quad (3)$$

where I is a ratio between the concentration of the protonated and unprotonated form of the thio base, $c(TTH^+)/c(TT)$, known also as an ionization ratio. A plot of $\log I$ versus $-H_T$ gives a straight line with slope m , whose value is about 1.

For the determination of pK_{TTH^+} values, Bunnett and Olsen [20] suggested an equation based on the linear free energy relationship:

$$pK_{TTH^+} = H_0 - \phi[H_0 + \log c_{H^+}] + \log I \quad (4)$$

The value of H_T acidity function can be defined by the equation:

$$H_T = H_0 - \phi[H_0 + \log c_{H^+}] \quad (5)$$

The final equation for determination of pK_{TTH^+} values, obtained from Eqs. (4) and (5), is:

$$pK_{TTH^+} = H_T + \log I \quad (6)$$

In Eq. (4), ϕ is a parameter which characterizes the changing activity coefficient behaviour of bases with changing acidity. According to this method, it is found that the parameter ϕ has negative value for the large polarisable molecules. These molecules have smaller extent of solvation than the protonated indicators. The value of ϕ for thiocarbonyl compounds is -0.4 [16].

Protonation of complex systems, such as 1,2,4-triazoline-3-thione, causes a more complex change in the UV spectra. For separation of the medium effect from those spectral changes, the method of Characteristic Vector Analysis (CVA), which has been described by Simonds [21], was used.

EXPERIMENTAL

Materials. In this work, the following compounds were investigated:

TT-2OH: 5-(2-hydroxyphenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazoline-3-thione,

TT-3OH: 5-(3-hydroxyphenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazoline-3-thione,

TT-2OH5Cl: 5-(2-hydroxy-5-chlorophenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazoline-3-thione,

TT-3,4,5CH₃O: 5-(3,4,5-methoxyphenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazoline-3-thione.

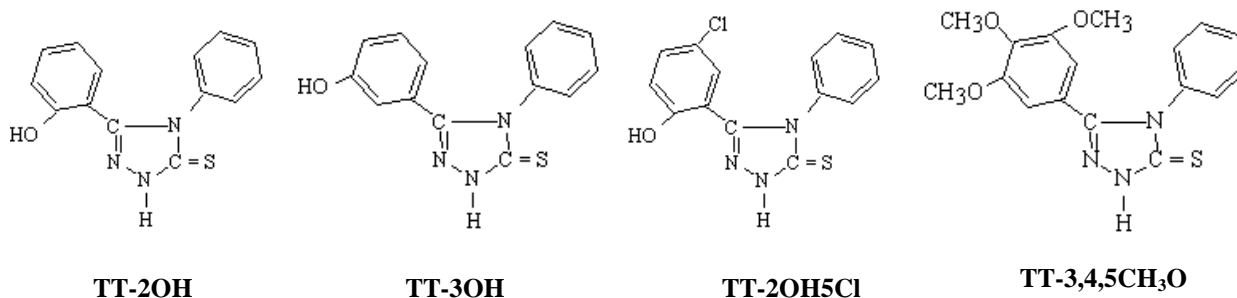


Figure 1. Structure of investigated TT

The newly synthesized compounds, reported elsewhere [8,9], were characterized by their melting points, IR, and NMR spectra, as well by elemental analysis.

Spectral measurements. Stock solutions of compounds **TT-2OH**, **TT-3OH**, **TT-2OH5Cl** and **TT-3,4,5CH₃O** (2×10^{-3} moldm⁻³) were prepared by dissolving the required amounts of the substances in absolute ethanol. The concentration of the test solutions of the investigated compounds was 2×10^{-5} moldm⁻³, and they were prepared by adding the appropriate volume of the stock solution to a H₂SO₄ solution of known concentration immediately before the recording of the spectra. The solutions of H₂SO₄ were prepared by diluting concentrated H₂SO₄ (Merck), and their concentration were determined by density measurements. The H_T [16] and X [22] acidity functions were used for the characterisation of the concentrated H₂SO₄ solutions. The blanks had the same concentration as the test solutions and the same volume of ethanol was added instead of stock solutions of the investigated compounds. The ethanol content in all of the test solutions and the blanks was 1%. The spectrophotometric measurements were carried out on a Varian Cary 219 spectrophotometer in 1cm quartz cells, at 25 °C.

Method of the Characteristic Vector Analysis. The method of Characteristic Vector Analysis (CVA), described by Simonds [21], was used. CVA is a method of separating independent factors for sets of multivariate response data.

RESULT AND DISCUSSION

UV spectra of TT in neutral media. The protonation of triazolin-3-thiones, was investigated by spectrophotometric method, following the changes in the electronic absorption spectra of investigated compounds in aqueous solution of H₂SO₄. The electronic absorption spectra of the investigated compounds in neutral media (water) were characterized by the presence of absorption maxima at about 255-266 nm and 279 – 292 nm. As in the case of other heterocyclic thiones [23], it is possible to consider that the 1,2,4-triazoline-3-thions may exist in **thion-thiol** tautomeric forms, but chemical and spectral investigations showed that the thion structure dominates. The absorption maxima or shoulders at around 250-260 nm and 280 – 290 nm indicated that some of these compounds exist predominantly in the thion form in ethanolic solution. The absorption at 280-290 nm indicated the presence of a chromophoric C=S group [24].

Experimental UV spectra of TT in sulfuric acid media. It can be noticed that isobestic points around 260 and 290 nm in the experimental UV spectra of **TT-2OH** (Fig. 1) and around

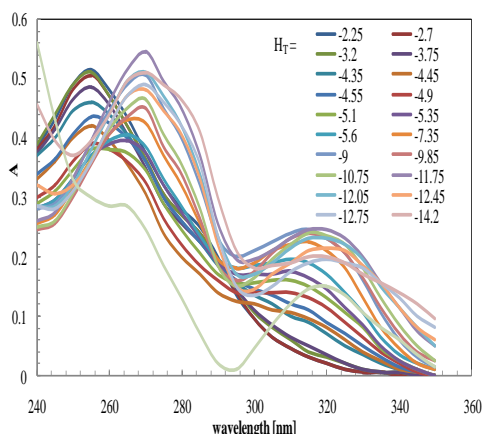


Figure 1. Experimental UV spectra of **TT-2OH** in sulfuric acid media

260, 280 and 305 nm in the spectra of **TT-2OH5Cl** are not strictly defined. This indicates the probable presence of several forms able to absorb UV radiation in the system. Increasing the mineral acid concentration ($-H_T$) from -2.25 to -15.25 (**TT-2OH**) and from -2.25 to -13.05 (**TT-2OH5Cl**), the absorption maximum at 255 nm exhibits bathochromic effects, i.e. it shifts towards longer wavelengths, to 265 - 270 nm and a new band at 320 - 330 nm was formed. In UV spectra of **TT-3OH**, the hypochromic effect of absorption maximum at 255 nm can be noticed, as a result of the increasing of the sulfuric acid concentration from -4.55 to -14.1. Protonation of **TT-3,4,5CH₃O** was followed by bathochromic and hypochromic effects of maximum at 265 to 295 nm, with the presence of nondefined isobestic point at around 290 nm.

Reconstructed UV spectra of T3T in sulfuric acid media. As a result of "medium effect", which prevented the family of spectral UV curves from passing through clear point, none of the experimental UV spectra showed precisely defined isobestic points. For this reasons, an attempt

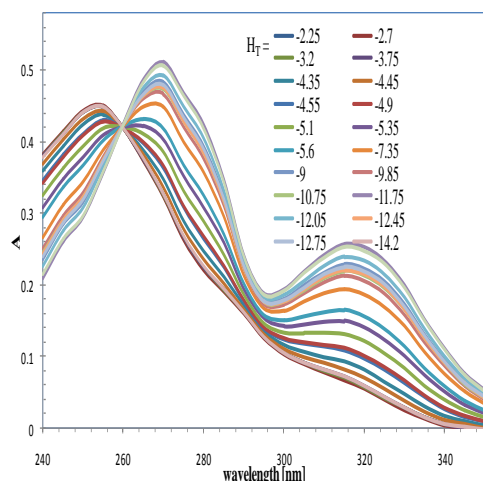


Figure 2. Reconstructed UV spectra of TT-2OH in sulfuric acid media

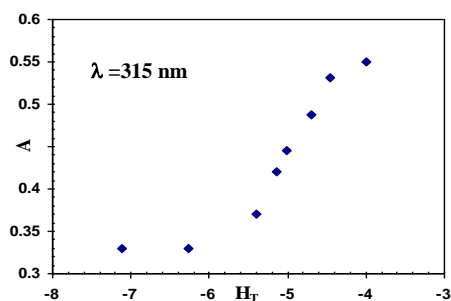


Figure 3. The absorbance changes as a function of H_T for TT-2OH

was made to separate the undesired medium effect from the large change due to the protonation, by analysis of the experimental curves using the method of CVA [21].

In the reconstructed spectra of **TT-2OH** (Fig. 2) and **TT-3,4,5CH₃O**, clear isobestic points can be noticed at 260 and 295 nm, respectively. The spectra of **TT-2OH5Cl** reconstructed using CVA, intersect at 3 isobestic points ($\lambda_{IP} = 265, 285$ and 305 nm). Another observation is that in the reconstructed spectra, the same changes happens as in the experimental UV curves: bathochromic and hypochromic effects of the maximum at around 255 nm, followed by formation of

a new band above 300 nm.

The protonation constants of TT in sulfuric acid media. Using the absorption spectra recorded in solution of different concentration of H₂SO₄, the protonation processes of triazole derivatives were investigated. As can be seen from the UV spectra, the value of the absorbance depends on the concentration of sulfuric acid, which can be better seen from the plot of absorbance at λ_{max} versus the sulfuric ratio. The plots of absorbance on the chosen wavelengths against acidity functions and pH give sigmoidal curves ("S" curves). The existence of only one plateau on the "S" curve confirms one protonation process for compounds **TT-2OH** (Fig. 3), **TT-3OH**, **TT-2OH5Cl** and **TT-3,4,5CH₃O**.

The equilibrium constants of a weak organic base (pK_{TH^+}) such as 1,2,4-triazole (T) can be defined as the acid dissociation constants of the protonation form (TH⁺) using Eq. (3), where ionization ratio (I) can be calculated on the basis of spectral changes under different acidity, from the relation: $I = A - A_T / A_{TH^+} - A$, where A_T is the absorbance of the unprotonation form, A_{TH^+} is the absorbance of the protonation form, and A is absorbance of the solution at given acidity at same wavelength λ .

Using following methods: Hammett acidity function method, (Eq. 3 - on condition that the slope parameter m is approximately equal to 1, where the H_T [16] acidity function was used for H_X) and Bunnett and Olsen method (Eq. 4), in this work the pK_{TH^+} values were calculated. The mean pK_{TH^+} values calculated using Eqs. (3) and (4) are presented in Table 3.

Similarly, calculations were made using the data from reconstructed spectra where the solvent influence was eliminated. The obtained pK_{TH^+} values and values of the slope: m (for HAFM) and ϕ (for BOM) are also shown in Table 3. Compound **TT-2OH** has the lowest pK_{TH^+} values, obtained experimentally and after separating the medium effect. It means that this compound is a stronger base compared with other thiones (**TT-3OH**, **TT-2OH5Cl** and **TT-3,4,5CH₃O**). This is probably a result of the steric influence of the OH group, placed in *orto* position in phenyl moiety. According to the reconstructed pK_{TH^+} values, it can be concluded that they are not much different from the data calculated using the experimental spectra. This indicates that the pK_{TH^+} values obtained from reconstructed spectra are in good agreement with the pK_{TH^+} values obtained from experimental spectra, meaning that there is a little influence of the solvent on the appearance of the spectra.

Determination of protonation place in 1,2,4-triazolin-3-tione moiety. The protonation process probably occurs on the thiourea fragment of the 1,2,4-triazolin-3-thione ring. This was

confirmed by the value of the slope m and ϕ which indicates that the protonation process was in agreement with the H_T acidity function determined for similar type of compounds. Namely, values for m and ϕ according to the literature data for same thiocarbonyl compounds are: m approximately equal to 1 and ϕ around - 0.4, which are characteristic for the protonation of sulfur [16].

Table 1. pK_{TH+} values for compounds TT-2OH, TT-3OH, TT-2OH5Cl and TT-3,4,5CH₃O in sulfuric acid media (experimental and reconstructed spectra); ^a experimentally obtained values; ^b reconstructed values; ^c slope: m for HAFM and ϕ for BOM

	TT-2OH		TT-3OH		TT-2OH5Cl		TT-3,4,5CH ₃ O	
	pK_{TH+}	slope ^c	pK_{TH+}	slope ^c	pK_{TH+}	slope ^c	pK_{TH+}	slope ^c
HAFM ^a	-4.30	-1.03	-5.17	-1.03	-5.61	-1.02	-5.39	-0.99
HAFM ^b	-4.65	-1.06	-5.08	1.01	-5.65	-0.98	-5.64	0.99
BOM ^a	-4.47	-0.36	-5.32	-0.42	-5.29	-0.39	-5.21	-0.39
BOM ^b	-5.03	-0.45	-5.23	-0.39	-5.42	-0.39	-5.48	-0.40

From the data presented in Table 3, for group of chosen 1,2,4-triazoline-3-thiones, m values were around 1 and ϕ values ranged from -0.36 to -0.45. Because the slope of $\log I = pK_{TH+} - mH_T$ is equal to 1, the base (triazoline-3-thiones) does seem to "follow" the acidity function H_T for thiocarbonyl base and. The obtained values for the parameters m and ϕ , were close to those characteristic for similar thio compounds, indicating that the protonation site in the molecule of **TT-2OH**, **TT-3OH**, **TT-2OH5Cl** and **TT-3,4,5CH₃O** is the S atom. Furthermore, the obtained ϕ values are negative, as expected for that kind of thio compounds. Summarizing all these facts, the protonation process of **TT** can probably be illustrated by the following equation:

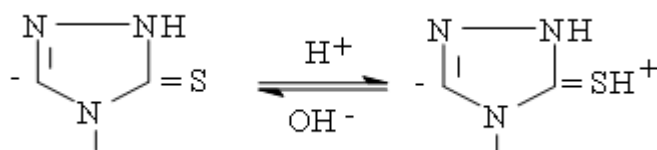


Figure 3. Protonation equilibrium of 5-Substituted-4-phenyl-1,2,4-triazoline-3-thiones (TT)

CONCLUSIONS

CVA was employed for the purpose of separating the protonation effects from the medium effects in the UV spectra of chosen 5-substituted-4-phenyl-1,2,4-triazoline-3-thiones (**TT**). Using data from experimental and reconstructed UV spectra, the values of the dissociation constants of protonated forms of **TT** were determined numerically and graphically, applying 2 methods: HAFM and BOM. There was a little influence of the solvent on the appearance of the spectra, according to the obtained data for pK_{TH+} values. The obtained values for m and ϕ , were in good agreements with literature reported values for similar thio compounds, indicating that the protonation site in the molecule of investigated 5-substituted-4-phenyl-1,2,4-triazoline-3-thiones is the S atom.

REFERENCES

1. Mali, R. K., Somani, R. R., Toraskar, M. P., Mali, K. K., Naik, P. P., Shirodkar, P. Y. *Int. J. ChemTech Res.* 2009, 1, 168-173.
2. Ezabadi, I. R., Camoutsis, C., Zoumpoulakis, P., Geronikaki, A., Soković, M., Glamočilić, J., Ćirić, A. *Bioorg. Med. Chem.* 2008, 16, 1150-1161.
3. Hussain, S., Sharma, M., Amir, J. *E-Journal of Chemistry* 2008, 5, 963-968.

4. Kumar, H., Javed, S. A., Khan, S. A., Amir, M. *Eur. J. Med. Chem.* 2008, **43**, 2688-2698.
5. Alkan, M., Yüksek, H., İslamoğlu, F., Bahçeci, Ş., Calapoğlu, M., Elmastaş, M., Akşit, H., Özdemir, M. *Molecules* 2007, **12**, 1805-1816.
6. Upmanyu, N., Gupta, S. P. B. N., Garg, G., Gupta, A. K., Mishra, P. *Internet Electron. J. Mol. Des.* 2009, **8**, 63-71.
7. Parmar, K., Suthar, B., Prajapati, S., Suthar, A. *J. Heterocycl. Chem.* 2010, **47**, 156-161.
8. Lazarevic, M., Dimova, V., Csanádi, J., Popsavin, M., Klisarova, Lj. *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, 1997, **16**, 97- 103.
9. Dimova, V. Synthesis of some new 1,2,4 – triazole derivatives and their antimicrobial activity, Master's Thesis, Ss. Cyril and Methodius University, Macedonia, 1999.
10. Dimova, V. , Perisic-Janjic, N. *Organic Chemistry, An Indian Journal*, 2007, **3**, 51-59.
11. a) Perisic-Janjic, N., Acinski, M., Janjic, N., Lazarevic, M., Dimova, V. *Journal of Planar Chromatography* 2000, **13**, 281-284, b) Lazarevic, M., Dimova, V., Molnar Gabor, D., Kakurinov, V., Colanceska, K. *Heterocyclic Communications* 2001, **7**, 577-582, c) Colanceska, K., Dimova, V., Kakurinov, V., Molnar-Gabor, D., Buzarovska, A. *Molecules* 2001, **6**, 815-824.
12. a) Dimova, V., Colanceska Ragenovic, K., Kakurinov, V. *Int. J. Mol. Sci.* 2006, **7**, 119-129, b) Dimova, V., Perisic-Janjic, N. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 2009, **28**, 79-89, c) Daniloska, V., Blazevska-Gilev, J., Dimova, V., Fajgar, R., Tomovska, R. *Applied Surface Science* 2010, **256**, 2276-2283.
13. Eicher, T., Hauptmann, S. *The Chemistry of Cheterocycles, Structure, Reactions, Synthesis and Application*, Second, Completely Revised and Enlarged Edition, WILEY – VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
14. Katritzky, A. R., Rees, C. W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press LTD, London, 1984.
15. Arman-Zubic, L., Perisic - Janjic, N., Lazarevic, M. *J. Serb. Chem. Soc.* 2000, **65**, 619–630.
16. Edward, J. T., Lantos, I., Derdall, G. D., Wong, S. C. *Can. J. Chem.* 1977, **55**, 812–821.
17. Tissier, C., Tissier, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 2109–2117.
24. Cox, R. A., Yates, K. J. *Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 3861–3867.
25. a) Simonds, J. L. *J. Opt. Soc. Am.* 1963, **53**, 968-974, b) Edward, T. E., Wong, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, **99**, 4229–4232.
26. a) Masoud, M. S., Haggag, S. S., Hassan, O. A. *Rev. Roum. Chim.* 1996, **41**, 21 – 25, b) Tsoleridis, C. A., Charistos, D. A., Vagenas, G. V. *J. Heterocyclic Chem.* 1997, **34**, 1715 – 1719.
27. a) Rollas, S., Kalyoncuğlu, N., Sur-Altiner, D., Yeğenğlu, Y. *Pharmazie*, 1993, **48**, 308 – 309, b) Kubata, S., Uda, M. *Chem. Pharm. Bull.* 1973, **21**, 1342 - 1350.



THE EFFECT OF ELECTRODE MATERIAL IN THE ELECTROCHEMICAL DISINFECTION OF DRINKING WATER

UTICAJ ELEKTRODNOG MATERIJALA PRI ELEKTROHEMIJSKOJ DEZINFEKCIJI VODE ZA PIĆE

M.G. Pavlović¹, Lj.J. Pavlović², M.V. Tomić¹

¹University of Eastern Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska

²University of Belgrade, IHTM – Centre for Electrochemistry, Belgrade, Serbia

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska

²Univerzitet u Beogradu, IHTM – Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, Beograd, Srbija

Abstract

The most common method of electrochemical disinfection of water is the use of electro-generated oxidants, such as active chlorine and reactive oxygen species, as disinfectants. The process of electrochemical disinfection has several advantages: (a) environmental compatibility, (b) versatility to kill a wide variety of microorganisms under the mild conditions, (c) no need to add chemical medicines and (d) the benefits of in-situ generation and the avoidance of handling and storing hazards of disinfectants. On the other hand, natural water from closed and open sources (captivated natural fountains and sources, ground water that erupt to the surface, wells and, generally, water streams) are being increasingly polluted, so that natural water must be appropriately purified and disinfected before it is used for drinking. Great amount of waste water pollutes underground waters (industrial or civic pollution, agricultural chemicals, artificial fertilizers, fecal pollution etc.), fountains and places where water is being used immediately after taking from source. This study examined the role of electrode materials on the generation of oxidants in water using an electrochemical disinfecter equipped with different electrodes.

Key words: electrochemical disinfection; electrode material; microorganisms, drinking water

Izvod

Najčešći metod elektrohemijske dezinfekcije vode je korišćenje elektro-generisanih oksidanata, kao što su aktivni hlor, reaktivne vrste kiseonika, kao i sredstva za dezinfekciju. Proces elektrohemijske dezinfekcije ima nekoliko prednosti: (a) ekološka kompatibilnost, (b) svestranost da se ubije širok spektar mikroorganizama pod blagim uslovima, (c) nema potrebe za dodavanjem hemikalija i (d) koristi se na licu mesta, a izbegava se rukovanje sa opasnim hemikalijama kao i njihovo skladištenje. S druge strane, prirodne vode zatvorenih i otvorenih izvorišta (kaptirana prirodna vrela i izvori, podzemne vode koje izbijaju na površinu, bunari i uopšte vodotokovi), sve su više zagađeni, tako da se pre upotrebe za piće, prirodna voda mora odgovarajućim putem prečistiti i dezinfikovati. Ispuštanjem velikih količina otpadnih voda zagađene su podzemne vode (industrijsko i komunalno zagađjenje, poljoprivredne hemikalije, veštačka đubriva, fekalna zagađenja i slično), izvorišta i mesta gde se voda koristi neposredno na zahvatu. Cilj ovog rada je da se ispita uloga različitih elektrodnih materijala na generisanje oksidanata u vodi elektrohemijskim putem, korišćenjem sopstveno napravljenog uređaja.

Ključne reči: elektrohemijska dezinfekcija; elektrodni materijal; mikroorganizmi; voda za piće

UVOD

Poznato je da srebro, čak i u neznatnim koncentracijama (stoti delovi miligrama na litar), ima sposobnost da uništava mikroorganizme, odnosno ima jaka baktericidna svojstva. Na primer, voda koja neko vreme stoji u srebrnim sudovima može se zatim čuvati bez kvarenja više meseci, jer je dovoljno sterilizovana već pri sasvim neznatnoj koncentraciji jona srebra, koji su se u njoj stvorili pri dodiru sa metalnim srebrom. Neki mikroorganizmi uginu u prisustvu 1 dela srebra na 100 miliona delova vode. Tako veliko toksično dejstvo srebra objašnjava se visokom osetljivošću ćelijske plazme mikroorganizama na jone srebra. Dokazano je da ovi joni (srebra) ulaze unutar mikrobne ćelije, spajaju se sa protoplazmom i razrušavaju je (1). Takođe je dokazano da se joni srebra adsorbuju na mikrobnoj ćeliji, igrajući ulogu katalizatora u procesu oksidacije plazme vazдушnim kiseonikom. Efekat baktericidnog dejstva se dostiže već pri relativno kratkom kontaktu, nakon čega dolazi do dezinfekcije vode. Donja granica baktericidnog dejstva srebra se procenjuje na 2×10^{-11} g jona/dm³ [1-3].

Nagomilavanje jona srebra u vodi biva utoliko brže ukoliko je veća površina metala u dodiru sa vodom. Cilj je dakle, da se maksimalno poveća ova površina sa najmanjim utroškom metala.

Čišćenje velikih količina vode na osnovu iskorišćenja baktericidnog dejstva srebra, naročito se dobro sprovodi elektrohemijiskim putem. Na bazi ove činjenice da su srebro i neke soli srebra bezopasne za čoveka, ali su izuzetno jak otrov za mikroorganizme, pristupilo se razvoju elektrohemijskog uređaja čiju osnovu sačinjava sistem elektroda od različitih materijala sa izraženim i dokazanim baktericidnim svojstvima.

Ispitivanje je imalo za cilj da se, u prvoj fazi, utvrdi mikrobiološka ispravnost vode za piće na pilot postrojenju, dobijene nakon primene uređaja za mikrobiološku dezinfekciju vode i procenat redukcije pojedinih pokazatelja zagađenja tretirane vode. U drugoj fazi izvršena su i dodatna ispitivanja, koja su se odnosila na ispitivanja "živih" sistema vodosnabdevanja (bunara).

EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanje je obavljeno na pilot postrojenju. Postrojenje se sastojalo od jedne cisterne zapremine 1000 dm³ i jednog bureta zapremine 200 dm³, kao i uređaja za dezinfekciju vode.

I cisterna i bure su napunjeni pomoću pumpe vodom iz bunara. Voda je u sudovima zatim, pored svog prirodnog bakteriološkog statusa bila, naknadno zagađena kulturama bakterija i to: streptokokom fekalnog porekla, proteusom vrste, pseudomonas aeruginosa. Nakon uzimanja uzorka za analizu, u sud (cisternu) je ubačen aparat za dezinfekciju. Na ovaj način je voda u cisterni korišćena za potrebe ispitivanja kao voda koja je tretirana pomoću uređaja za mikrobiološku dezinfekciju, a druga u buretu kao kontrolna voda. Nakon toga su iz oba suda u intervalima od po 2 sata uzimani uzorci vode za mikrobiološku analizu.

Uzorci su uzimani u skladu sa sanitarno higijenskim principima o uzimanju uzoraka i kao takvi u ručnom frižideru otpremani u laboratoriju. Uzeti uzorci su laboratorijski ispitivani na parametre mikrobiološke ispravnosti vode za piće, u skladu sa Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće (*Službeni list SRJ br. 42/98*) i to na:

- Koliformne bakterije fekalnog porekla (*Escherichia coli*)
- Ukupne koliformne bakterije
- Proteus vrste
- Ukupan broj aerobnih mezofilnih bakterija
- Streptokoke fekalnog porekla
- Sulfitoredujuće klostridije
- *Pseudomonas aeruginosa*

Ispitivanja su urađena shodno parametrima primenom sledećih metoda:

* *Koliformne bakterije fekalnog porekla (Escherichia coli)*. Određivanje najverovatnijeg broja (MPN) se određuje na podlozi Mc Conkey, sa identifikacijom koliformnih bakterija. Inkubacija primarnih podloga na 37⁰ C, 24-48^h.

* *Ukupne koliformne bakterije*. Određivanje najverovatnijeg broja (MPN) u 100 cm³ u LAP ili Mc Conkey. Potvrđni i završni ogled sa identifikacijom koliformnih bakterija.

* *Proteus vrste*. Iz epruvete za najverovatniji broj (MPN) za koliforme, prosejana je kultura na agar podlogu sa laktozom. Identifikacija sumnjivih kolonija utvrđena je biohemijskim testovima i sa fenil-alanin testom. Inkubacija na 37⁰ C.

* *Ukupan broj aerobnih mezofilnih bakterija* Zasejavanje jednog ml decimalnih razređenja u hranjivi agar i brojanje izraslih kolonija. Inkubacija na 37⁰ C, 48^h.

* *Streptokoke fekalnog porekla*. Određivanje MPN u 100 cm³ bujona sa natrijum azidom potvrđnim ogledom na agaru za streptokok i katalaza testom i identifikacijom prema potrebi.

* *Sulfitoredukujuće klostridije*. Određivanje broja crnih kolonija u sulfitnom agaru u 100 ml vode; potvrđni ogled – supkultura crnih kolonija na krvni agar i anaerobnim uslovima pri 37⁰ C, 24^h. Identifikacija klostridija prema potrebi.

* *Pseudomonas aeruginosa*. Najverovatniji broj (MPN) na LAP u 100 cm³. Potvrđni ogled na King A podlozi na 42⁰ C, 24^h. Dokazivanje pirocianina hloroformom.

Korišćen je uređaj za mikrobilošku dezinfekciju vode sopstvene izrade, koji daje reversnu struju. Uređaj sačinjava sistem elektroda od različitih materijala na bazi srebra. Funkcioniše na razlici elektrodnih potencijala. Različiti elektrodni materijali pod uticajem električne struje, proizvode određene vrste katjona i anjona (fino dispergovani joni), koji imaju specifična baktericidna svojstva, na taj način vršeći dezinfekciju vode.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja tretirane i kontrolne – netretirane vode ispitivanih pokazatelja ukazuju da je mikrobiološka ispravnost vode iz oba suda pre stavljanja uređaja za dezinfekciju bila nezadovoljavajuća i to zbog prisustva *Escherichia coli*, ukupnih koliformnih bakterija, proteusa, aerobnih mezofilnih bakterija, streptokoka fekalnog porekla i pseudomonasa aeruginose (Tabela 1).

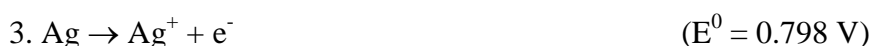
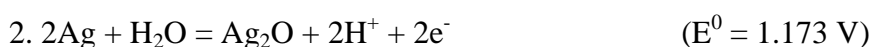
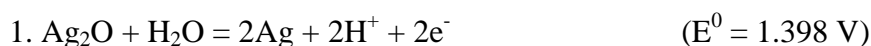
Tabela 1. Bakteriološki nalaz kontaminirane i tretirane vode

Vrsta bakterija	kontaminirana voda u rezervoaru pre potapanja uređaja za dezinfekciju	2 sata nakon potapanja uređaja za dezinfekciju	4 sata nakon potapanja uređaja za dezinfekciju	6 sati nakon potapanja uređaja za dezinfekciju	8 sati nakon potapanja uređaja za dezinfekciju	24 sata nakon potapanja uređaja za dezinfekciju
E. coli	Nađena je	Nađena je	Nije nađena	Nije nađena	Nije nađena	Nije nađena
Ukupne koliformne bakterije	161	> 16	1	0	0	0
Proteus vrste	Nađene su	Nađene su	Nisu nađene	Nisu nađene	Nisu nađene	Nisu nađene
Ukupan broj aerobnih mezofilnih bakterija u 1 cm ³ na 37 ⁰ C	16800	5200	267	10	3	0
Streptokoke fekalnog porekla	Nađene su	Nađene su	Nađene su	Nisu nađene	Nisu nađene	Nisu nađene
Sulfitoredukujuće klostridije	Nađene su	Nađene su	Nisu nađene	Nisu nađene	Nisu nađene	Nisu nađene
Pseudomonas aeruginosa	Nađena je	Nađene su	Nisu nađene	Nisu nađene	Nisu nađene	Nisu nađene

Već 2 sata nakon potapanja uređaja za dezinfekciju vode, aparat uzroke neispravnosti vode počinje da eliminiše, da bi praktično nakon 8 sati voda bila bakteriološki ispravna.

Uočljivo je da efekat baktericidnog dejstva zavisi od dužine trajanja elektrolize kao i od intenziteta struje. Najotpornije na baktericidno dejstvo su crevni bacili (fekalne bakterije). Zbog toga su u sistem uređaja za dezinfekciju vode ugrađene i elektrode od hlorida srebra, koje daju brži i pogodniji način za uništenje kako vegetativnih tako i sporofitnih formi bakterija [1,4]. Na taj način, svaka od primenjenih vrsta elektroda u uređaju je sposobna da uništi određenu grupu bakterija i selektivna je na tačno definisane grupe mikroorganizama. Pored toga, na pojedinim elektrodnim vrstama je obezbeđeno izdvajanje kiseonika, koji igra ulogu katalizatora u procesu oksidacije plazme.

Moguće reakcije u sistemu su sledeće:



Na katodi može doći do izdvajanja srebra, vodonika i redukcije kiseonika, dok na anodi može doći do izdvajanja kiseonika i hlora [5-9].

ZAHVALNOST

Ovaj rad je potpomognut od Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske u okviru projekta: *"Mikrobiološka dezinfekcija vode za piće elektrohemijским putem"*, broj 19/6-030/3-1-67/10.

LITERATURA

1. P.M.Maltsev, M.V.Zazirnnaya, *"Tekhnologiya bezalkogolnyh i slaboalkogolnykh napitkov"*, Izd. "Pishchevaya promyshlennost", Moskva, 1970, str.43.
2. V.Yu.Baklan, V.I.Tregub, V.M.Petrov, N.M.Tkachenko, L.A.Venger, V.F.Hitrich, *"Elektrokoagulyatsionnya ochistka vod slozhnogo sostava"*, Khimiya i tekhnologiya vody, **14**(1992)316.
3. Henry Bergman, Tatiana Iourtchouk, Kristin Schoep, *51-th International Society of Electrochemistry Meeting, Book of Abstracts*, Krakow, 2000, p.222.
4. P. Whiteway, *"Pure water"*, **15**(1999)10.
5. M.G. Pavlović, M. Pantić, *X International Symposium in the Field of Cellulose, Paper, Packaging and Graphics*, Proceedings, Zlatibor, June 2004., pp. 163-166.
6. M. Okochi, T.-K. Lim, N. Nakamura, T. Matsunaga, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **47**(1997)18-23.
7. M. Okochi, H. Yokokawa, Tae-Kyu Lim *et al.*, *Applied and Environmental Microbiology*, **71**(2005)6410-6413.
8. Yanqing Cong, Zucheng Wu, Yuqiong Li, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(2008)727-731.
9. Joonseon Jeong, Choonsoo Kim, Jeyong Yoon, *Water Research*, **43**(2009)895-901.



COLLABORATIVE TECHNOLOGIES IN MULTIMODAL INTERACTIONS OF THE ECOLOGICAL REGIONAL NETWORK WITH COMMUNITIES OF PRACTICE

KOLABORATIVNE TEHNOLOGIJE U MULTIMODALNIM INTERAKCIJAMA EKOLOŠKE REGIONALNE MREŽE SA ZAJEDNICAMA PRAKSE

Mr Igor Lazarević¹, Dr Milorad Banjanin², Mr Zdravko Nunić³

¹JP "Regionalna deponija" Zvornik

²Fakultet tehničkih nauka Novi Sad

³Saobraćajni fakultet Doboj

lazarevic.igor@yahoo.com; mkb252633@eunet.rs; zdravkonunic56@gmail.com

Abstract

This paper examines the multi-modal interactions of communities of practice (CoPs) with the ecological network with the main node in on-line communication of JP "Regionalna deponija" Zvornik. CoPs consist of "informal networks of people who work together and share common interests and experiences in specific areas of knowledge or competence", on the collaborative principles by which the managerial focus moves from traditional databases to a dynamic portal environment.

In order to achieve the most effective collaborative interactions, a business portal of the Regional Network has been created, which represents a service for online communication and collaborative interactions among the entities of the Network, as well as with a number of informal and formal communities of practice interested in the Network business. The business portal of JP "Regionalna deponija" Zvornik integrates many functions, such as information flows management, task management, event coordination, etc. From the technological aspect, the portal is based on Web Content Management System (CMS), which represents a set of web applications and databases for creating and maintaining webpages.

Key words: Collaborative Technologies, Online Communication, Communities of Practice

Izvod

U radu se istražuju multimodalne interakcije zajednica praksi (CoPs) sa ekološkom mrežom čiji je glavni čvor u on-line komunikaciji JP „Regionalna deponija“ Zvornik. CoPs čine "neformalne mreže ljudi koji rade zajedno i dele zajednička interesovanja i iskustva u specifičnim oblastima znanja ili kompetencija“, na kolaborativnim principima pomoću kojih se upravljački fokus pomera sa tradicionalnih baza podataka na dinamično portalno okruženje.

U cilju što efikasnijih kolaborativnih interakcija kreiran je poslovni portal Regionalne mreže, koji predstavlja servis za on-line komunikaciju i kolaborativne interakcije među entitetima mreže, kao i sa određenim brojem neformalnih i formalnih zajednica prakse zainteresovanih za poslovanje mreže. Poslovni portal JP "Regionalna deponija" Zvornik objedinjuje mnoge funkcije, kao što su upravljanje tokovima informacija, upravljanje zadacima, koordinacija događaja i dr. Sa tehnološkog aspekta portal je zasnovan na sistemu za upravljanje web sadržajem (Content Management System - CMS), koji predstavlja skup web aplikacija baziranih na izradi i održavanju web stranica

Ključne riječi: Kolaborativne tehnologije, online komunikacija, zajednice prakse

UVOD

Prema dosadašnjem istraživanju, poslovna agilnost opština u Bosni i Hercegovini i Republici Srpskoj ili njihovih funkcionalnih organa (službi, sekretarijata, inspekcija) i javnih preduzeća u oblasti komunalnog menadžmenta i ekološke zaštite je na niskom nivou. Ne ostvaruje se neophodna kooperacija, koordinacija i kolaboracija javnih komunalnih funkcija uključujući i razvoj urbanih potreba i navika stanovništva. Komunalna, ekološka, poslovna i opšta kultura građana i zaposlenih u javnim preduzećima i službama su na netolerantno niskom nivou.

Komunalni otpad je danas ozbiljan generator ekoloških problema u svim urbanim i ruralnim područjima u BiH. Za uspešnu realizaciju projekata vezanih za upravljanje otpadom su potrebna određena prilagođavanja dosadašnjih načina poslovanja, pre svega postizanje visokog nivoa poslovno-tehnološke saradnje regionalne ekološke mreže sa formalnim i neformalnim zajednicama prakse koje nalaze svoj interes u poslovanju mreže.

ZAJEDNICE PRAKSE U INTERAKCIJI SA POSLOVNIM ORGANIZACIJAMA

Koncept zajednica prakse se pokazao kao veoma korisna perspektiva znanja i učenja, te se sve veći broj organizacija u raznim sektorima sada fokusira na zajednice prakse kao ključa za poboljšanje svog rada. Zajednice prakse formiraju ljudi koji se upuste u proces kolektivnog učenja u zajedničkom domenu ljudskog delovanja. To su grupe ljudi koji dele zabrinutost ili strast za nečim što rade i uče kako da to urade bolje dok su u konstantnoj interakciji.

Zajednica prakse podrazumeva mnogo više od tehničkog znanja ili veštine u vezi sa preduzimanjem nekog zadatka. Članovi su uključeni u skup odnosa tokom vremena i zajednice se razvijaju oko stvari koje su bitne za ljude. Činjenica da se organizuju oko neke određene oblasti znanja i aktivnosti daje članovima osećaj zajedničkog poduhvata i identiteta. Da bi zajednica prakse funkcionisala potrebno je da kreira zajednički repertoar ideja, obaveza i uspomena. Takođe treba da razvije različite resurse kao što su alati, dokumenta, rutine, vokabular i simboli koji na neki način nose akumulirano znanje zajednice. Drugim rečima, to podrazumeva praksu, odnosno, načine obavljanja i aktivnosti koje se do nekog stepena dele među članovima.

Po definiciji, *interakcija (interaction)*, opisuje način na koji entiteti (sistemi ili objekti u sistemima, procesi, aplikacije,...) međusobno komuniciraju u cilju ostvarivanja očekivanog ponašanja i izvršavanja određenog zadatka. Prema fenomenološkom kriterijumu interakcije mogu biti: *biološke, fizičke, mentalne, perceptivne, čulne, emocionalne, vizuelne, kinestetičke, proksemičke, hromatičke, hronemičke, jezičke, tehničke, tehnološke, poslovne, mitološke, socijalne*. Iz ovog niza se može zaključiti da postoji veći broj kriterijuma za klasifikaciju interakcija. U komunikaciji interakcije se realizuju kroz izvođenje različitih uloga, postavljanje i realizaciju ciljeva, uspostavljanje kontakta i razvijanje odnosa. Zbog toga komunikacione interakcije mogu biti:

-*reaktivne* - čovjekov organizam reaguje na stimuluse ili pobude čiji su izvori u njegovom okruženju,

-*proaktivne* - čovjek angažuje svoje *receptore* koji primaju stimuluse i *centralni nervni sistem* koji procesira informacije, tako da može videti ono što gleda, čuti ono što sluša, doživeti ono što prati i razumeti ono o čemu razmišlja i

-*koaktivne* ili saradničke - čovjek sarađuje u komunikaciji sa drugim ljudima, sistemima-objektima ili procesima izvođeci određene vrste interakcija sa njima.

-*multimodalne* se odvijaju sa osobama i realnim objektima u realnom i virtuelnom okruženju.

Interakcije i sposobnost za preduzimanje većih ili složenijih aktivnosti i projekata kroz kolaboraciju vezuju ljude i olakšavaju odnose i poverenje. Zajednice prakse se mogu posmatrati kao samoorganizujući sistemi i imaju mnogo prednosti i svojstava zajedničkog života kao društveni kapital.

Pojava zajednica prakse u poslovnim mrežama dovodi do neminovne promene samih poslovnih organizacija. Tradicionalni koncept poslovnih organizacija, u kojima one imaju jasno određene granice i rigidnu strukturu, počinje da se menja savremenijim konceptom fluidnije organizacione strukture. Zajednice prakse sve više dopiru do profesionalnih zajednica i njihovih članova. To znači da će unutrašnjost poslovnih organizacija sve više ličiti na mrežu učešća, zanemarujući tradicionalne projektne i funkcionalne granice. Organizacije sve više počinju da funkcionišu u sferama svojih interesa i uticaja, a ne kao pojedinačni, izolovani poslovni subjekti. Navodi se zaključak da će zajednice prakse značajno promeniti tradicionalne formalne organizacione strukture i procese.

Na ovaj način zajednice prakse mogu dovesti do neslaganja između dva koncepta organizacije; koncepta CoPs, u kome važe radni principi, i koncepta tradicionalne organizacione strukture, gde važe administrativni principi. Zajednice prakse možda neće u potpunosti zameniti tradicionalne organizacione strukture, ali će sigurno dodati nove dimenzije poslu i učenju. CoPs mogu pomoći širenju timskog učenja u organizaciji. Za razliku od tradicionalne organizacione strukture, u kojoj važi vertikalni pogled na posao, CoPs pretpostavlja horizontalni pogled, integrišući učenje i akciju kroz vertikalne granice.

Da bi organizacije uspele objediniti ova dva načina organizovanja, potrebno je razviti dve sposobnosti, tj. koordinaciju kompetencijama i integraciju mnogobrojnih aspekata znanja i veština kako bi se odgovorilo specifičnim zahtevima zadataka.

TEHNIČKO-TEHNOLOŠKA DIMENZIJA INFORMACIONOG SISTEMA EKOLOŠKE MREŽE

Sa tehničko-tehnološkog aspekta informacioni sistem JP „Regionalna deponija“ Zvornik se zasniva na najsavremenijim, u RS dostupnim i primenjivim tehnološkim rešenjima, prilagođen realnim uslovima i na realističnim predviđanjima razvoja/promene tih uslova u narednom periodu, te zadovoljava sledeće opšte principe za on-line komunikaciju sa korisnicima:

- Dizajn sistema je zasnovan na jednoj centralnoj bazi podataka (uz mogućnost da postoji i određen broj pomoćnih baza podataka, ukoliko to ne utiče negativno na intergrisanost i konzistentnost sistema),
- Platforma za centralizovanu obradu podataka funkcioniše na MS SQL server database (verzija 2005 ili novija),
- Centralna baza podataka je relacionog tipa, projektovana sa principijelnom primenom II normalne forme uz primenu Master-Detail strukture, sa optimizovanom strukturom u smislu broja radnih tabela, i standardizovanom konvencijom imenovanja svih objekata,
- Radno okruženje sistema je MS Windows sa aplikacijama realizovanim na troslojnoj WEB arhitekturi, odnosno servisno orijentisanoj (SOA) aplikativnoj arhitekturi sa WEB baziranim front-end aplikacijama za eksterno orijentisane aplikacije,
- Rešenja su zasnovana na on-line obradi (maksimalno optimizovanoj i prilagođenoj realnoj komunikacionoj situaciji u JP „Regionalna deponija“ Zvornik, ali je za sva rešenja koja služe za unos podataka potrebno obezbediti i off-line alternativu sa naknadnim slanjem i validacijom unesenih podataka,
- Aplikativni moduli maksimalno slede logiku radnog procesa koji pokrivaju, a dizajn formi za unos podataka sledi dizajn formulara sa kojih se unos vrši, uz korišćenje svih uobičajenih prečica i olakšica,
- Bezbednost sistema je nezavisna od postojanja Active Directory bezbednosne strukture i ima sopstveni sistem autentifikacije i autorizacije, potpuno nezavisan od operativnog sistema,
- Autentifikacija u sistemu se vrši na osnovu jedinstvene tabele korisnika (koja je u preciznoj korelaciji sa kadrovskom evidencijom i šifarnicima organizacionih jedinica i radnih mesta/pozicija), a pristup (autorizacija) svim aplikacijama se definiše na osnovu informacija o korisniku sistema i predefinisanih uloga u određenom aplikativnom modulu,

- Procedure za sticanje i promene korisničkih prava (korisničkog imena, lozinke i uloga za pojedine aplikativne module), su strogo definisane i dobro dokumentovane,
- Raspoloživost sistema (stvarna ili simulirana) treba da bude 24/7/365 za deo sistema koji je okrenut spoljašnjim korisnicima (podnošenje zahteva, servisi na WEB portalu informacionog sistema JP „Regionalna deponija“ Zvornik, izveštaji za učesnike poslovne mreže i druge državne institucije).

Svaki zapis u centralnoj bazi podataka (kao i eventualnim pomoćnim bazama) mora da ima sledeće identifikatore:

- datum i vreme nastanka,
- identifikator korisnika sistema koji je izvršio poslednju izmenu,
- indikator važnosti (važeći/nevažeći),
- kontrolni hash slog (aplikativno kreiran), kao dodatno pomoćno sredstvo za internu bezbednost.

Svi zapisi za koje postoji i najmanja verovatnoća za naknadno istraživanje njihovog porekla, moraju imati obezbeđeno pohranjivanje originalnog zapisa, bilo u istorijskoj tabeli, bilo u osnovnoj tabeli sa oznakom „nevažeći“ i sl. Nijedan zapis ne može biti obrisan ili menjan da o tome ne ostane trag i da se ne sačuva originalan zapis kao i informacija ko je i kada brisanje/izmenu izvršio.

Svi zapisi finansijskog tipa u sistemu u pravilu ostaju u originalnom stanju, a izmene se vrše donošenjem kontrastavke koja je potpuno identična, samo je iznos suprotnog predznaka i nove stavke sa novom vrednošću (jednim ili više izmenjenih parametara uključujući i iznos).

Dokumenti koji se kreiraju automatski iz sistema i izveštaji koji se dobijaju na zahtev, treba da imaju jedinstven identifikator dokumenta (fizički reprezentovan numerički i bar-kodom), koji se beleži u dnevniku elektronskih dokumenata uz najosnovnije parametre (filtre) na osnovu kojih je dokument (izveštaj) dobijen.

Struktura podataka mora da obezbedi takvu funkcionalnost da se podatak određenog tipa unesen u bilo kojoj tački sistema, nakon odgovarajuće obrade/validacije, može koristiti u svim ostalim tačkama sistema, bez potrebe da se jedan te isti podatak višestruko unosi i obrađuje osim ako to nije diktirano spoljašnjim uslovima na koje se ne može uticati.

Potrebno je da se korisnicima sa određenim visokim stepenom ovlašćenja, omogući pristup bazi podataka na niskom nivou i zadavanje odgovarajućih SQL upita ili izvršavanje procedura, za slučaj da se za tim, iz bilo kog razloga, ukaže potreba.

Takođe je potrebno da se analizira postojeći komunikacioni sistem i sugeriše eventualno proširenje određenih linkova radi optimalnog odziva sistema koji u redovnim uslovima ne sme biti iznad 3 sekunde za aplikacije za unos/obrađu podataka.

Specificirati minimalne zahteve za serverski sistem (data centar), interne komunikacione linije (za svaki nivo organizacionih jedinica, prema broju radnih stanica), internet vezu, radne stanice, kao i druge neophodne tehničke zahteve koje je neophodno ispuniti da bi projektovani sistem radio u skladu sa zahtevima definisanim ovim projektnim zadatkom.

FUNKCIONALNOSTI PORTALA ZA MULTIMODALNE INTERAKCIJE

Portal JP „Regionalna deponija“ Zvornik objedinjuje sledeće funkcionalnosti:

- upravljanje tokovima informacija
- upravljanje zadacima
- podržavanje integracije klijenata i zajednica
- koordinisanje događaja
- deljenje i skladištenje datoteka

- upravljanje resursima i dokumentima
- podržavanje mobilnosti
- vođenje ličnih i grupnih kalendara
- realizovanje bloging-a
- četovanje u realnom vremenu
- telefoniranje preko Interneta (VoIP)
- razmenjivanje privatnih poruka
- ažuriranje statusa
- postavljanje korisničkih profila
- pretraživanje i označavanje
- funkcionisanje e-maila

Početna strana nudi opcije brzog pregledanja sadržaja, novih komentara, kalendara, predstojećih zadataka i događaja, četovanja u realnom vremenu, najnovijih aktivnosti korisnika, kao i opciju ažuriranja statusa korisnika. Na drugom delu početne stranice, vertikalno na levoj strani nalaze se linkovi za najvažnije sekcije intraneta, kao što su Zadaci, Događaji, Kalendar, Kontakti, Resursi, Dokumenti, Telefoniranje i Blog, od kojih svaka ima padajući meni iz koga se biraju podopcije. Takođe su inkorporirani i društveni aspekti, što znači da korisnici imaju svoje profile, statute, kao i mogućnost slanja privatnih poruka, kreiranje blogova, komentara i četovanja.

Poslovni portal JP „Regionalna deponija“ Zvornik je prilagođen upotrebi od strane tri kategorije korisnika. Prva kategorija je administrator, koji ima potpun pristup i kontrolu nad portalom. Druga kategorija su zaposleni u svim organizacijama unutar poslovne mreže, odnosno, u opštinskim komunalnim preduzećima, raznim odjeljenjima opštinskih administrativnih službi, kao i zaposleni u Regionalnom centru, na svim pozicijama. Treća kategorija su klijenti, koji imaju mogućnost logovanja spolja i učestvovanja u kolaborativnim interakcijama. Klijenti, u stvari, predstavljaju sve privremene učesnike u kolaborativnim aktivnostima u Regionalnoj mreži. Tu spadaju zajednice prakse formirane oko različitih praksi i identiteta. Ekološka udruženja koja funkcionišu na području Republike Srpske i Bosne i Hercegovine, komunalne službe iz drugih regija Bosne i Hercegovine, prerađivači sekundarnih sirovina, i sl. Klijenti mogu da pristupe samo sadržaju koji ili sami kreiraju, ili je označen kao sadržaj za slobodan pristup.

Ovakvo predstavljeno centralizovano rešenje ima nekoliko značajnih karakteristika:

- značajno smanjena mogućnost rasipanja i gubljenja datoteka, dokumenata i informacija;
- automatizovan backup datoteka i sinhronizacija;
- pregledan raspored rokova zadataka i događaja;
- smanjena upotreba često preopterećenih e-mail poštanskih sandučića svakog pojedinačnog korisnika;
- otvorena mogućnost upotrebe sistema van radnog mesta, u pokretu;
- veoma lako pronalaženje svih poslovnih kontakata.

Automatsko arhiviranje informacija. Podaci od prethodnih projekata i poslova kao istojiski mogu biti jednako značajni kao i aktuelni. Održavanje precizne evidencije i arhive predstavlja ozbiljan i obiman zadatak. Stoga je portal kreiran tako da nudi opciju automatskog generisanja organizovane arhive informacija kojoj se lako i jednostavno može pristupiti klikom na određeni link, konkretno na link Arhiva. Za svaki dokument se može videti vreme kreiranja, korisnik koji ga je kreirao, kao i komentare vezane za taj dokument, ukoliko postoje. Arhiva je zaštićena od neovlašćenog korigovanja i brisanja, tako da ne postoji mogućnost trajnog gubljenja značajnih informacija. Na taj način se vrlo brzo, u slučaju potrebe, uspostavlja kontakt sa korisnikom koji je dokument kreirao ili menjao.

Upravljanje datotekama i kolaboracija. Uspešno poslovanje se ne može zamisliti bez mnoštva važnih datoteka i dokumenata, kreiranih pre svega softverskim aplikacijama u vidu

tekstualnih dokumenata, radnih tabela, prezentacija, prezentacije, baza podataka, i sl. Ove dokumente generalno nije teško skladištiti i njima upravljati. Međutim, u predstavljenoj poslovnoj mreži JP „Regionalna deponija“ Zvornik je uključen veliki broj korisnika, članova zajednica, klijenata i mobilnih korisnika, a samim tim i veliki broj raznih datoteka, što manipulisanje njima značajno otežava.

Portal Regionalne mreže nudi opciju centralizovanog upravljanja datotekama, što praktično znači da se svaki dokument skladišti na jednoj lokaciji, a njima zatim pristupaju svi korisnici u skladu sa njihovim nivoom ovlašćenja. Na taj način svaki korisnik može da vrlo lako i jednostavno pronade željeni dokument, pregleda ga, ažurira prema potrebi, ažuriranu verziju postavi na portal, sarađuje i diskutuje o novim idejama i informacijama koje se tiču tog dokumenta sa drugim korisnicima u mreži, članovima iste zajednice, i sl. Komentari i eventualne prepravke na dokumentima se postavljaju na jedno centralno mesto, koje je povezano sa tom vrstom dokumenata, dok se originalni dokument i dalje čuva, i konačno smešta u arhivu.

E-mail funkcija portala omogućava značajno efikasniju razmenu informacija i dokumenata nego u slučaju upotrebe tradicionalnog e-mail servisa, sa pojedinačnim e-mail adresama. Tradicionalni pristup takođe omogućava efikasnu razmenu dokumenata, ali problem se pojavljuje u slučaju upotrebe većeg broja različitih servisnih provajdera, što dovodi do toga da se jedan dokument pojavljuje u većem broju kopija na većem broju e-mail adresa. Inkorporirana e-mail funkcija, s druge strane, smanjuje broj kopija istog dokumenta, smanjujući broj kontakta među korisnicima, neefikasnost, poboljšavajući organizovanost i sl.

Funkcija mobilnog pristupa. Upotreba funkcije za deljenje informacija i dokumenata omogućava pristup podacima sa udaljenih lokacija koristeći PDA uređaje, mobilne telefone i laptop kompjutere za konekciju na Internet putem bežičnih mrežnih tehnologija. Korisnik se preko mobilnog uređaja loguje u svoj nalog, download-uje potreban dokument, a nakon izvršenih promena postavlja novu verziju, sa podacima o tome koji korisnik je preuzimao dokument, kada je izvršena promena.

Na isti način, zaposleni koji rade u pokretu, kao što su vozači transportnih vozila, komunalni i ekološki inspektori, članovi ekoloških udruženja i sl., dobijaju instrukcije, uputstva i objašnjenja u vezi sa svojim trenutnim potrebama. Na taj način se ostvaruje značajno brža komunikacija i značajno efikasnija kolaboracija Regionalnog centra sa svim učesnicima u poslovnom procesu, kao i svim vanjskim korisnicima i zajednicama kojima je neki dokument ili informacija od velikog značaja za njihove specifične aktivnosti.

Funkcija glasovnih razgovora i telekonferencija. Jedna od najznačajnijih funkcija poslovnog portala JP „Regionalna deponija“ Zvornik je mogućnost obavljanja klasičnih telefonskih razgovora, kao i telekonferencija, upotrebom integrisane VoIP tehnologije. Korisnici koji su ulogovani u svakom trenutku imaju pregled svih ostalih ulogovanih korisnika. Upotrebom mikrofona, svaki korisnik može da pozove bilo kog drugog korisnika, na taj način smanjujući upotrebu klasičnih telefona i probleme koji tradicionalno idu uz njih. Organizovanje virtuelnih sastanaka je omogućeno upotrebom integrisanih web kamera, te se, upotrebom drugih alata, kao što je kalendaring, raspored zadataka i projekata, komentari i sl., vrlo lako može saznati ko će biti učesnici telekonferencije, koja je tema, kao i kada se sastanak održava.

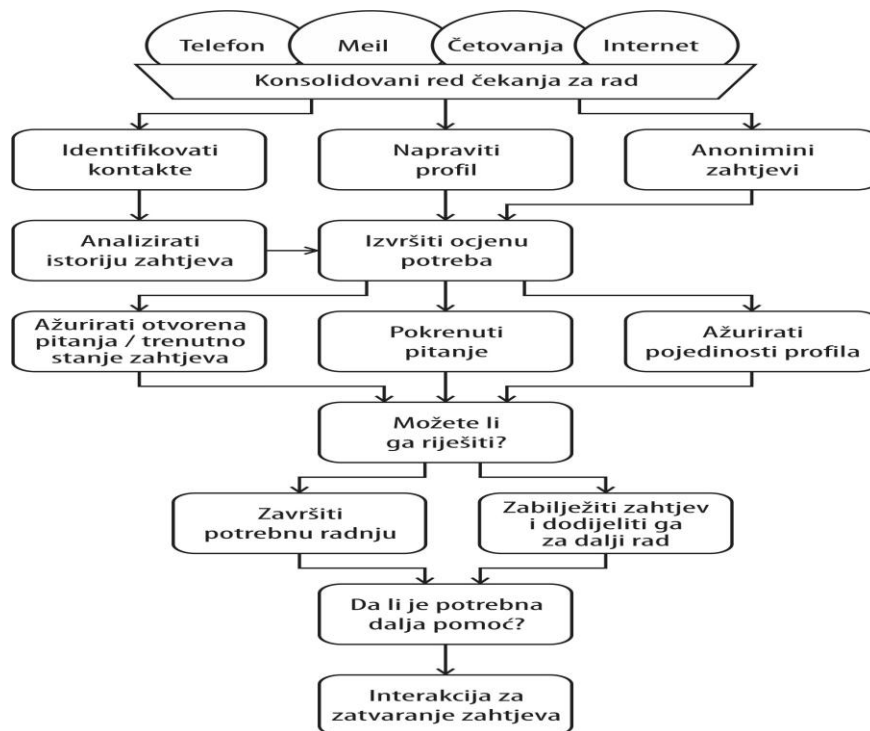
MULTIMODALNE INTERAKCIJE EKOLOŠKE REGIONALNE MREŽE SA ZAJEDNICAMA PRAKSE

Efikasna komunikacija predstavlja faktor koji omogućuje produktivnost i kolaboraciju, a samim tim i uspeh poslovanja. Upotrebom inkorporiranog servisa za razmenu poruka unutar poslovne mreže, kao i sa organizacijama i zajednicama iz okruženja, poslovni portal JP „Regionalna deponija“ Zvornik omogućava:

- slanje privatnih poruka među učesnicima u poslovnoj mreži;
- konverzaciju unutar mreže, kao i sa/između članova zajednica iz okruženja;

- deljenje ideja kroz grupne blogove;
- uspostavljanje grupnog kalendara;
- pregledanje korisničkih profila.

Ovakav način implementiranja društvene dimenzije u poslovnu praksu Regionalne mreže omogućava pristup implicitnom znanju koje poseduju članovi raznih zajednica prakse, a koje može biti od velike koristi za efikasnije i značajno produktivnije poslovanje JP „Regionalna deponija“.



Slika 1. Dijagram multimodalne interakcije

U dijagramu multimodalne interakcije (vidi sliku) su usmerene na sledeće osnovne ciljeve:

- Efikasno usmeravanje i obrada ulaza i izlaza komunikacije u interakcijama
- Pružanje informacija o interakcijama svim osobama koje rade na kontakt tačkama kako bi se osigurala doslednost u vršenju komunalnih i usluga zasnovanih na znanju.

Vrste multimodalnih interakcija koje treba regulisati u kolaborativnoj saradnji obuhvataju:

- Telefonske pozive (ulazne i izlazne)
- E-mail poruke (ulazne i izlazne)
- Fizičke direktne posete ili dolaske/razgovore licem u lice
- Posete web stranama (Intranet i ekstranet)
- Prisustvo na web stranama/posete stranama
- Zahteve/predloge u vezi sa web stranama
- Četovanje
- Govornu poštu (uključujući pripadajuće prikupljene podatke IVR -a)
- Sastanke (bilo fizičke ili virtualne (konferencijske pozive/zajedničke sednice putem Weba itd.))
- Uključivanje aktivnosti i/ili usmeno preuzetih obaveza
- Izlaznu poštu/obaveštenja
- Marketinški materijal/ promocije
- Računi/izvodi
- Najave proizvoda/usluga
- Izveštaji o statusu koji se odnose na tekuće karte (tickets) i sl.
- Zahtevi za analizu zadovoljstva/završene ankete

Za izvođenje određenih vrsta interakcija neophodno je znanje. Znanje koje članovi ekoloških udruženja poseduju u vezi sa nastajanjem nelegalnih smetlišta na geografskom području regionalne mreže, stanjem u oblasti zagađenosti okoline, raspoloženjem stanovnika navedenih opština prema komunalnim preduzećima, odnosno uslugama koje pružaju, i slično, će svakako biti od neprocenjivog značaja za podizanje nivoa pruženih usluga, kako JP „Regionalna deponija“ kao Regionalnog centra, tako i opštinskih komunalnih preduzeća.

Isto tako, zajednice komunalnih i ekoloških inspektora, koji su pod ingerencijom opštinskih administrativnih službi, zajednice ekoloških i inženjera tehnologije zaposlenih u javnim ustanovama, kao što je Zavod za zaštitu zdravlja, sigurno mogu biti izvor značajne količine znanja koje se može efikasno upotrebiti, iz implicitnog konvertovati i dokumentovati u eksplicitno, i na taj način upotrebiti u svrhu unapređenja procesa pružanja usluga.

Upotrebom servisa za slanje poruka, četovanja u realnom vremenu, blogova, kao i ostalih navedenih funkcija sve ove aktivnosti postaju znatno efikasnije i doprinose poboljšanju kvaliteta informacija potrebnih za produktivno poslovanje Regionalne mreže.

UMESTO ZAKLJUČKA

U današnje vreme razvijena je svest o integrisanju informacione tehnologije u gotovo sve strukture ljudskog okruženja. Najpre je stigla video-tehnika. Pojavile su se kamere, monitori, video-rekorderi koji po 24 sata dnevno snimaju i arhiviraju materijale, a onda je došao i Internet, pa velika medijska tekovina zvana „JuTjub“, zahvaljujući kome su snimci kamera za nadgledanje dospeli pred čitav svet. To je omogućilo da se razotkriju i mnogi skandali jer je komunikacija među ljudima ušla u novu dinamiku.

U poslednjim godinama rastući interes za ulogu informacionih i komunikacionih tehnologija, kao podrške svakodnevnom životu, ne odnosi se samo na produktivnost nego i na zdravstvenu negu, obrazovanje, kulturu, opšte blagostanje, komfor i kreativnost. Značajne promene su u povećanoj svesnosti o mogućnostima novih proizvoda poput inteligentnih sistema (uređaja) i usluga za ispunjenje osnovnih zahtjeva korisnika kao što su korisnost i jednostavnost.

Savremeni trendovi ukazuju da se već srećemo sa tehnologijama koje omogućavaju da se veliki broj veoma jeftinih (mikro-evro) mikroskopskih kompleksnih elemenata naposredno inkorporira u uobičajene veštačke materijale poput plastike, tkanine ili papira. *Interakcija* je ponašanje koje obuhvata skup poruka koje se razmenjuju između objekata u sklopu nekog konteksta, sa ciljem postizanja nekog cilja!

Do nedavno smo mislili da se interakcija korisnika sa uređajima izvršava u smislu dosledne primene funkcija koje ti uređaji obavljaju, kao što su: „uključeno“, „isključeno“, „reprodukcija“, „snimanje“, itd. Pri tome korisnik vrši izbor uređaja i određuje parametre funkcije koju obavljaju. Nakon izvršenja te funkcije korisnik registruje efekte, kao na primer, „emitovanje je snimljeno na video traku“, „svetlo je postalo jače“, itd. U toj interakciji korisnik je manje zainteresovan za funkciju koju mora da izvrši na uređaju, a više za efekte te funkcije. Dakle, efekti su važni. Međutim, ovo opažanje podstaklo je osnovnu ideju o interakciji baziranoj na postizanju ciljeva. *Poruka* je specifikacija komunikacije između objekata kojom se prenosi informacija koja pokreće neku aktivnost! Poruka koju objekat sam sebi šalje naziva se *rekurzivna poruka*. Poruka modeluje komunikaciju između objekata. Ona prenosi informacije u cilju obezbeđenja izvršenja aktivnosti. Prijem poruke obično rezultuje *nekom reakcijom*, pa se može smatrati pokretačem procesa! Poruka ima *pošiljaoca*, *prijemnika* i *akciju*. *Pošiljalac* je objekat ili učesnik koji inicira slanje poruke. *Prijemnik* je objekat ili učesnik koji prima poruku, a *akcija* se izvršava u cilju slanja poruke. Dakle, *poruka* je bilo koja informaciona jedinica sa odgovarajućom formom informacije, koja bi trebalo da bude razmenjena iz perspektive pošiljaoca. Elektronska poruka je jedna apstraktna definicija podataka kojima komuniciraju pošiljalac i primalac, a njeni sastavni delovi su: *zaglavlje*, *sadržaj* i *telo poruke*.

Multi-modalna interakcija je zasnovana na modalitetima: govor, rukopis i gestovi, pri

čemu gestove možemo dalje grupisati u intra i eksterne. *Intra-gestovi* se odnose proizvode i osobine na displeju PDA (intra-point), dok se *ekstra-gestovi* odnose na postupke u fizičkom realnom svetu.

LITERATURA

1. Banjanin, M., *Komunikacioni inženjering*, Saobraćajno-tehnički fakultet, Doboj, 2007.
2. Banjanin, M., *Dinamika komunikacije: interkulturni poslovni kontekst*, Megatrend univerzitet primenjenih nauka, Beograd, 2003.
3. Brown, J.S., Duguid, P., *The Social Life of Information*, Harvard Business School Publishing, 2002.
4. Carstensen, P.H., Schmidt, K., *Computer supported cooperative work: New challenges to systems design*, CTI Working Paper, Center for Tele-Information, technical University of Denmark, February 1999.
5. Comer, D.E., *Computer Networks and Internets*, Pearson Education, Inc., fifth edition, 2009.
6. Lazarević, I., *Kolaborativne tehnologije u poslovnim mrežama za on-line komunikaciju sa zajednicama prakse (CoPs)*, magistarski rad, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, 2010.
7. Wenger, E., McDermott, R., Snyder, W., *Cultivating Communities of Practice: a guide to managing knowledge*, Harvard Business School Publishing, 2002.
8. Wenger, E., White, N., Smith, J.D., Rowe, K., *Technology for communities*, CEFRIO Book Chapter – Jan 18, 2005.



NOVEL COATINGS AND SURFACE ENGINEERING ON POLYMERS AND OTHER MATERIALS IN PROCESSING INDUSTRY

Ilija Nasov¹, Anka Trajkovska Petkoska², Hristina Kostadinova¹, Anita Trajkovska³

¹Plasma Solar GmbH, Ingolstadt Germany

²Faculty of Technology and Technical Sciences, University St. Clement of Ohrid-Bitola,
R. Macedonia

ilija.nasov@yahoo.com; anka.trajkovska@uklo.edu.mk; trajkovska_anita@yahoo.com;

Abstract

Nowadays coatings on different substrates (glass, ceramic, polymer) become very popular due to the fact that they can change the surface properties and can show similar or totally different properties compared to the bulk material. The purpose of the coatings can be multifunctional e.g. from anticorrosive, long-lasting, anti-wear, abrasive-resistant, food-friendly coatings, to functional ones (e.g. anti-microbial, O₂-scavenging), etc... Engineering on the surface substrate is very important. Every property of the coated layer depends on and can be modified by the deposition process and not all processes produce materials with the same properties. Microstructure, surface morphology, tribological, electrical, and optical properties of the coatings are all controlled by the deposition process (like PVD, CCVD, Plasma deposition, sol gel spraying...)

Particularly, this work presents different types of coatings over variety of polymers. First of all, PVD coating based on Ti over thermoplasts like polyetherimide showed excellent properties in terms of biocompatibility, antiallergetic, antiabrasive, wear-protective and long-lasting. Secondly, ABS plastic parts were coated with multilayer coatings based on Cu alloys-Cr deposited by combination of PVD and new ecological galvanic coatings. Coatings showed promising results in terms of anticorrosive and weatherproofed requirements as well as the fact that the parts can be used under high pressured- exploitation conditions.

At the end inorganic coating such as SiO₂ is deposited on glass and polymer substrates by different process technologies. The coatings showed hydrophobic or hydrophilic appearance depending on the deposition technique. Different applications such as low-soiling parts, windshields, glass for solar thermal applications etc. are envisioned with these coatings.

Key words: multipurpose functional coatings, polymer substrates, TiO₂, SiO₂.

1. Introduction

1.1. Surface engineering

The important feature of *surface modification* is that the surface properties of the treated material can be modified without altering their intrinsic bulk properties. Diverse surface treatment methods have been proposed to control wettability, barrier properties, biocompatibility, permeability, adhesion, mechanical properties, tribological characteristics, wear and scratch resistance, aesthetic, optical and protective appearance.

Particularly, it has attracted a wide scientific interest to modify the surface of polymeric materials, which can provide a better exploit of their already attractive bulk properties (e.g. strength to weight ratio, transparency, thermal stability, easy processing). *Surface modification* is restricted to a shallow depth of the material. Ideally, the modified layer should constitute a few monolayers of the polymer surface and the deeper layers (bulk material) should not be altered.

Several methods, including chemical, flame, corona and cold plasma treatments, have been devised for this purpose.

One objective of any surface preparation procedure is to produce homogeneous and reproducible surface if it is possible. *Surface modification can include surface treatments such as:*

- roughening or smoothing the surface,
- making a harder surface by plasma treatment, or
- by activating a polymer surface by plasma treatment.

Interfaces in coating technology are of particular importance for several reasons: to ensure compatibility and adhesion between the coating and the substrate and between the individual coatings; to ensure the thickness of the interfacial region, or to consider possible compositional and structural gradients inherent to the fabrication process; and to control the characteristics of the interfacial region, 'interphase', in order to enhance the performance of the thin film system.

Different types of *coatings* can be applied to variety of materials in order to change, improve or make the materials applicable for particular application. To make an efficient coating it is very important to prepare the surface properly (cleaning, pretreatment, modification...).

The chosen material and process combination will have a significant impact on the coating process that is applied to the raw part. The material will influence the type of coating used, while the process will dictate what kind and how much surface preparation is required to achieve the desired results.

1.2. Polymers

There are many reasons why plastics are today's materials of choice in a wide variety of applications. Plastic materials exhibit a broad useful range of properties that can fit to different specific environments. They are light, tough, strong, and environmentally resistant as well as they show flexibility in their processing. However, their use is sometimes limited by the undesirable properties of the surface, as opposed to the very useful bulk characteristics (light weight, chemical inertness and/or high impact resistance). Therefore, it is necessary to modify the surface in a controlled manner for example, to enhance wettability, printability, adhesion to other materials and compatibility if it is needed. Variety of polymer materials with improved mechanical, optical and electrical properties can be met in numerous industrial applications.

After surface treatments, hydrophilic and/or polar groups can be formed on polymer surfaces, and these increase the polar component of surface energy of polymer materials. When polymer surfaces are modified by certain methods, however, undesirable effects, such as bond scission and carbonization, can be also produced. Therefore, the surface modification methods are required to obtain polymer surfaces free of surface damage and having good wettability and high surface energy.

1.3. Methods for surface modification of polymers

Variety of chemical and physical processes and their combination have been investigated for surface modification of polymers, such as selective segregation, etching, oxidation, plasma, electron beam, UV irradiation, etc. Certainly, a wide range of chemistries apply to surface functionalization of polymers, but the inherent use of large quantities of solvents, reactive species and stringent conditions contrasts with the demand for green or environmental friendly processes, hence limiting the industrial use of wet chemical processes.

Other methods like magnetron sputter techniques can be used for coating deposition on variety of polymers without using any solvents. For example, TiN, Al₂O₃ coatings can be applied on different polymers like PA, PC, PBT, PEEK.

Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) has importance in terms of producing thin layers of inorganic glassy barrier materials for food and pharmaceutical applications, which greatly enhanced quality of film or rigid packaging material, with good gas, moisture and aroma barriers. Also, an innovative technique based on reactive ion etching (RIE) in oxygen plasma is used, along with a staining method, which render even sub-micron coating defects visible.

In general, *the plasma surface chemical reactions* involve the incorporation of specific elements like, oxygen, nitrogen, fluorine atoms, or moieties such as hydroxyl, carbonyl, carboxylate, etc.-(plasma treatment) and grafting of particular monomers (plasma polymerization).

Plasma treatments offer many advantages over chemical approaches for polymer surface modification - they are dry processes, do not generate chemical waste, while allowing control of chemical composition of polymers simply by adjusting the stoichiometry of the gas reactants.

On the other side, *plasma polymerization* is a unique ultra thin film deposition technology, which yields polymers having completely different properties from those of the conventional polymers. Plasma polymers (polymeric material formed by plasma or glow discharge polymerization) can be prepared in the form of an ultra thin layer which is strongly bonded to various substrates (metals, ceramics, polymers). Also, plasma polymerization process allows deposition of thin films at room temperature that is essential and very important for plastics.

Polymers modifications by plasma treatments and plasma polymerization are investigated by many researchers. The deposited films can be tailored in order to possess various applicative properties, e.g. to be hydrophobic or hydrophilic, lipophobic/lipophilic, anti-soiling, self-cleaning, antimicrobial, thermoresponsive, etc. Hydrophobic and oleophobic surfaces are the most desirable coatings that have low surface energy, good anti-adhering properties even at high temperature. For example, they can show permanence and mechanical stability up to the temperature range from 300-400 °C, as well as high chemical inertness.

The deposition of plasma polymers using *Radio Frequency (RF) sputtering* of polymer targets is a promising process, too. Especially in case of fluorocarbon films various applications were proposed, including a low friction coating, protective and non-wettable films and barrier coatings. For example, RF sputtered polyimide films were considered for mechanical applications as a low friction and wear resistant coatings. Composite films metal/plasma polymer prepared by polymer and metal RF co-sputtering represent part of a new class of nanocomposite materials with a very broad range of electrical and optical properties and with the prospect of biomedical applications. More complex composites such as SiO_x/fluorocarbon polymers or sputtered silicone containing polymers may find use in packaging and special applications.

Due to the electrical insulating characteristics of most polymers and to their relatively low thermal degradation temperature, surface modification technologies based on conventional *Direct Current (DC) plasma* sometimes cannot be applied. In this context, the active screen plasma process emerges as a candidate for the modification of polymeric surfaces, where overheating of the polymer is avoided.

Plasma spraying is an alternative method that can modify the surface properties of different substrates, as well.

Solgel processing is now well accepted as a technology for thin films and coatings. It is an alternative to chemical vapor deposition, sputtering, and plasma spray. Not only have solgel thin films proved to be technically sound alternatives, they have been shown to be commercially viable, as well. The process is quite simple. A solution containing the desired oxide precursor is prepared with a solvent and water. It is applied to a substrate by spinning, dipping, or draining.

The process is able to apply a coating to the inside and outside of complex shapes simultaneously. The films are typically 1 micron or less, uniform over large areas and adherent. The equipment is inexpensive, especially in comparison to any deposition techniques that involve vacuum. Coatings can be applied to metals, plastics, glass and ceramics. Typically, the coatings are applied at room temperature, though most need to be calcined and densified with heating. Both amorphous and crystalline coatings can be obtained. Solgel coatings find use in different applications, as optical coatings, electronic coatings, abrasion coatings, protective coatings, porous coatings, and composites. The advantages of the solgel process in general are high purity, homogeneity, and low temperature.

Vacuum-plasma PVD technology of coatings is an environmental friendly technology, with no contamination of working premises, nor environmental pollution. The coatings can be placed on metals, plastics, glass, ceramics.

Depending on a kind of coating and method of its application, the process can be carried out both in vacuum, and working gas such as argon, oxygen, nitrogen, methane or in their mixture.

1.4. Coatings

Coatings are usually applied as multi-layered systems that are composed of primer and topcoat. However, in some cases – for example automotive coating systems – this may vary to several different layers. Each coating layer is applied to perform certain specific *function*, though its activities are influenced by the other layers in the system. The interactions among different layers and the interfacial phenomenon play an important role in the overall performance of the multi-coat systems. Different properties of coatings are typically associated with specific parts of a coating system (Fig. 1).

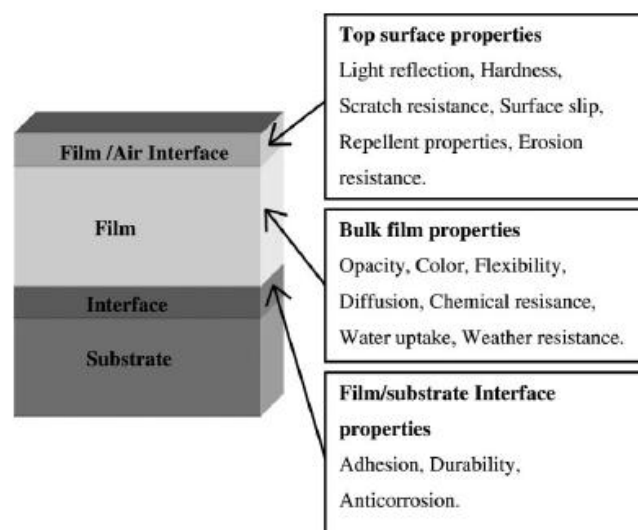


Figure 1. Topographical properties of coatings [adopted from ref. 1].

1.4.1. Functional Coatings

The term "*functional coatings*" describes systems which possess, besides the classical properties of a coating (i.e., decoration and protection), an additional functionality. This additional functionality may be diverse, and depend upon the actual application of a coated substrate. Typical functional coatings are self-cleaning, easy-to clean (anti-graffiti), antifouling, soft feel and antibacterial. Although various mechanisms are involved, as well as numerous applications, there is a common feature that is of particular benefit and which satisfies some users' demands. Functional coatings often should satisfy additional expectations like:

- durability
- reproducibility
- easy application and cost effectiveness
- tailored surface morphology
- environmental friendliness

Functional coatings can be classified as several types depending on their functional characteristics (Fig. 2). They are characterized by means of physical, mechanical, thermal and chemical properties. Chemically active functional coatings perform their activities either at film–substrate interfaces (anticorrosive coatings), in the bulk of the film (fire-retardant or intumescent coatings), or at air–film interfaces (antibacterial, self-cleaning).

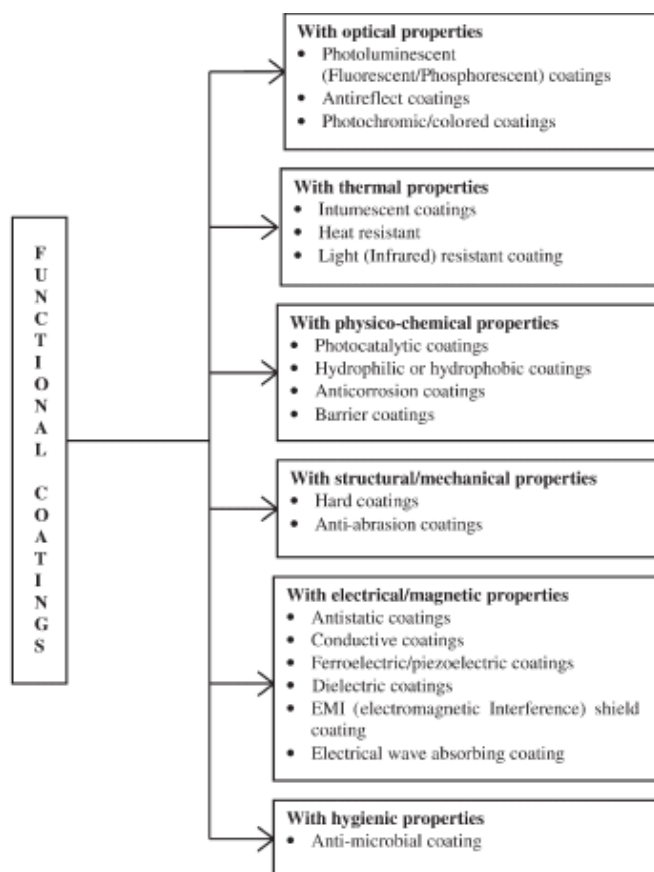


Figure 2. Types of functional coatings [adopted from ref. 1].

Anticorrosive Coatings. Corrosion is a general term which is used to define the destructive interaction of a material with its environment. Corrosion usually refers to metals, though nonmetallic substrates such as plastics, concrete or wood also deteriorate in the environment.

In general, organic coatings are applied onto metallic substrates in order to avoid the detrimental effect of corrosion. The anticorrosive performance of the coating depends upon several parameters, including: adhesion to metal, thickness, permeability, and the different properties of the coating. In most cases, the primer is mainly responsible for protecting the metallic substrate and adhering to other coating layers. In this context, surface preparation is essential in order to provide good adhesion of the primer to the metallic substrate.

High Thermal-Resistant and Fire-Retardant Coatings. High thermal-resistant coatings are required for a wide variety of metallic substrates that we encounter in everyday life, including nonstick cookware, barbecues and boilers. Fluorine- or silicon-based products are usually used to obtain a high thermal resistance for the above-mentioned products. Fluorinated coatings are not suitable for high-temperature applications as they degrade above $\sim 300^{\circ}\text{C}$ and produce toxic byproducts. Nowadays silicon-containing coatings dominate the market. Silicon-containing polymers offer better thermal resistance due to the high energy required to cleave silicon bonds

compared to carbon bonds in analogous molecules. Recently developed silicon-based coatings are able to resist temperatures even up to 1000⁰ C.

Scratch- and Abrasion-Resistant Coatings. Coatings are susceptible to damage caused by scratch and/or abrasion. Clearly, the consumer prefers to retain the aesthetic appearance of coated materials. Scratch resistance can be obtained by incorporating a greater number of crosslinks in the coating's binder, but unfortunately highly crosslinked (hard) films have poor impact resistance due to less flexibility. A less-crosslinked (softer) film will show better performance with regard to other properties such as anti-fingerprint and impact resistance, but will have less scratch and abrasion resistance. Thus, in order to obtain optimal scratch resistance the correct combination of hardness and flexibility is required. In most cases, organic-inorganic hybrid films are paving the way for scratch-resistant coating developments. Recent advances in nanotechnology plays an important role in the development of scratch-resistant coatings, for example, siloxane-encapsulated SiO₂ nanoparticles make scratch- and abrasion-resistant coatings. Or, incorporating SiO₂ nanoparticles into an organic matrix that can migrate to the surface. The scratch resistance is enhanced due to an enrichment of the nanoparticles near the coating surface.

Self-Cleaning Coatings. Self-cleaning coatings have a special functional property, and today the term Lotus effect and self-cleaning are synonymous. Although these surfaces can be soiled, manual cleaning is unnecessary and a shower of rain is sufficient to carry out the cleaning process. The name of this effect comes from the self-cleaning property of lotus leaves was due to their specialized surface morphology and their hydrophobicity.

One very recent report noted that lotus leaves may be either hydrophilic or hydrophobic, depending on the contact of water molecules at the leaf surface. Also, self-cleaning coatings using photocatalytic titanium dioxide (TiO₂; especially the anatase crystalline form) have attracted considerable attention both in academic and industrial sectors. The other beneficial effect of TiO₂ is its super hydrophilic behavior, commonly known as the "water sheathing effect". This allows contaminants to be easily washed away with water or rainfall if the coatings are applied to external surfaces. Both photocatalysis and hydrophilicity occur simultaneously, despite their underlying mechanisms being of an entirely different nature. The addition of silicon oxide to TiO₂ has also been shown to enhance the overall self-cleaning properties.

Antibacterial Coatings. Microorganisms such as bacteria, fungi or viruses represent potential threats for our modern hygienic lifestyle. Microbial growth on coated substrates may have several adverse consequences, such as problems of aesthetics (discoloration of the coating), risks to health and hygiene, biofilm development or microbial corrosion in the case of metallic substrates. Organic coatings are susceptible to microbial attack, and the properties of the coating and its composition, the presence of nutrients on the surface and the nature of substrates represent the main parameters that determine the types of microorganisms able to colonize the coating. Today, more emphasis is placed on the development of biorepulsive (without killing) antibacterial coatings.

Antifouling Coatings. Marine organisms represent a major threat to all objects used within a marine environment, and the unwanted growth or deposition of such organisms being termed as "fouling". Fouling is generally more prominent in coastal waters where ships or boats are either docked or travel at slow speed. Recently, a number of antifouling products have been developed using microencapsulation technology.

Barrier Coatings. It is possible by the use of impermeable barrier coatings to suppress both oxygen transmission and the transmission of ionic solutions to a sufficient extent that corrosion may be precluded. These coatings are usually formulated with nonhydrophilic components and certain types of dopants (micro- and nano-) from different nature. For example, they can be fluoropolymers, highly crosslinked epoxies, and coal tar modified systems, pigmented with pigments such as aluminum flake, or polymer matrices doped with nanoclays. Barrier coatings are widely used for extreme service such as the lining of water, fuel, food, and chemical storage tanks, for marine coatings, etc.

2. Plasma Ltd.'s Experience

Since its establishment Plasma Ltd. has been recognised in the region and made a wide domestic and international collaboration. Bellow is given a list of Plasma's collaborators:

- Ukrainian Academy of Science, Institute for super-hard materials, Kiev; Ukraine;
- Faculty of Natural Sciences and Mathematics (Institute of Physics), University St. Cyril and Methodius, Skopje, Republic of Macedonia;
- Faculty of Technology and Metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje, Republic of Macedonia;
- Faculty of Mechanical Engineering, University St. Cyril and Methodius, Skopje, Republic of Macedonia;
- Faculty of Electro Engineering, University St. Cyril and Methodius, Skopje, Republic of Macedonia;
- Joseph Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia;
- Ruger Boskovic Institute, Zagreb, Croatia;
- Institute for welding, Skopje; R. Macedonia
- AEE INTEC Institute for renewable energy, Austria
- ISE Institute for solar energy Fraunhofer, Germany
- University and Institute of Stutgard, Germany
- Gorenje, Slovenia,
- Tecos, Slovenia,
- BELLVIS Espania, AITIIP FOUNDATION, Espania,
- FESTO d.o.o., Ljubljana, Institute of Chemistry, Slovenia.

3. Results and discussion

3.1. Polymers

Polymer samples coated by different technologies in Plasma Ltd. are shown bellow (Fig. 3).



Figure 3. a) PVC samples, Cu –coated by PVD (high dielectric conductivity), b) Polyethylene samples, Ni -coated over PVD layer (increased wear resistant), c) Polyester samples, Cr -plated on PVD-interface layer, d) Polyester samples, Ni- plated on PVD interface tempered on adequate temperature, e) ABS samples with multilayer wear resistvie coating

3.2. Metals

Plasma nitriding, also called ion nitrating or glow discharge nitriding, and PVD coatings, individually, or both in combination are some of the new advanced surface treatment processes for improving the surface properties of the metals and alloys. These plasma technologies, among the others are one of the best technologies for improving the surface properties and contribute to the significant increasing of the hardness, wear resistance, corrosion resistance, abrasive resistance, and reduction of the coefficient of friction – resulting in prolonged use of the tools and spare parts for many times. Also the processes are not toxic and respond to all modern requirements of environmental control.



Figure 4. Plasma nitriding chamber.

Figures 4 and 5 show the plasma nitriding chamber and parts nitride in this chamber, while Figure 6 represents diagram of obtained hardness vs. layer thickness for two types of stainless steels.



Figure 5. Plasma nitrided metal parts.

ION NITRIDING - NC 316, PH17-4

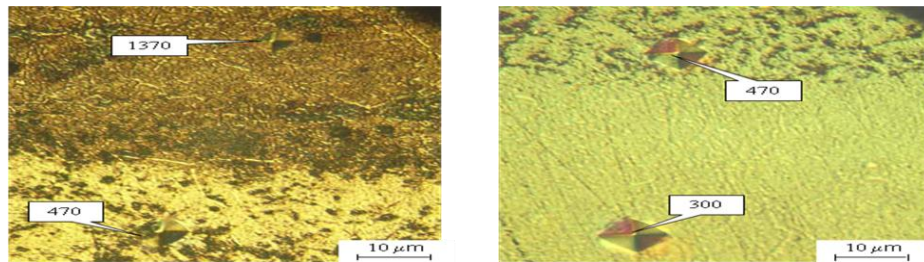
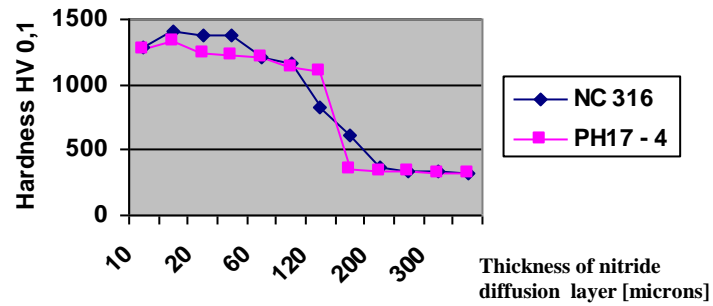


Figure 6. Micro hardness of plasma nitride parts made of Stainless steel

In Fig. 7 is given PVD chamber and Fig. 8 represents some PVD coated metal parts for variety of application.



Figure 7. PVD Chamber.



Figure 8. PVD coated metal parts

3.3. Ceramics

Figure 9 show PVD coated ceramic parts.

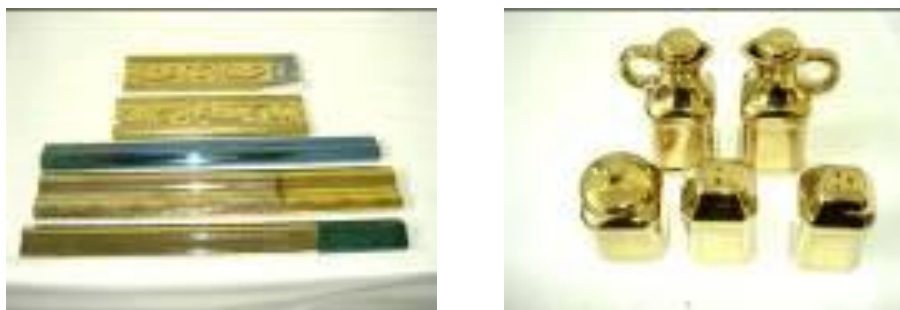


Figure 9. PVD coated ceramic parts

3.4. Glass

Figure 10 presents glass coated by PVD technique.



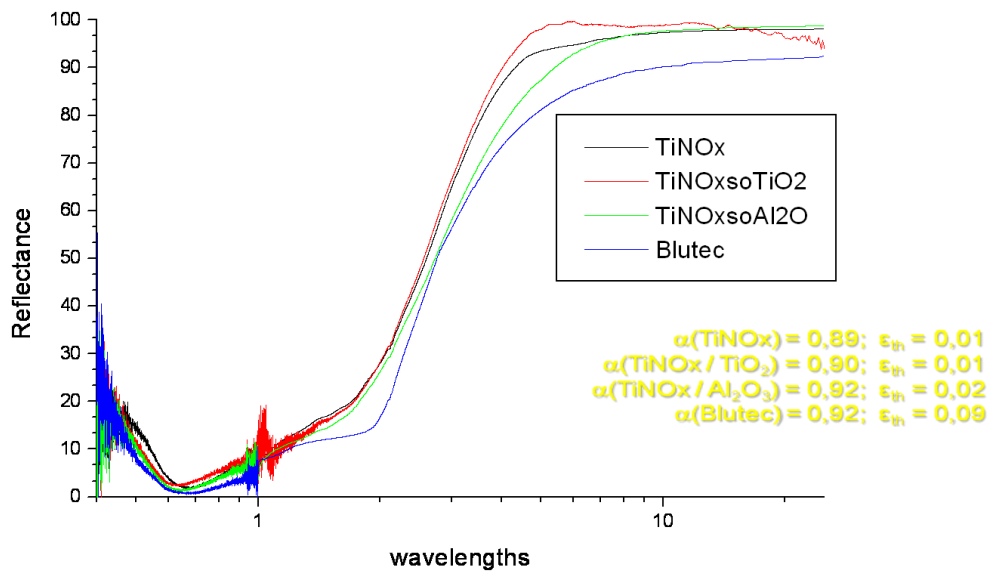
Figure 10. PVD-coated glass parts

3.5. PVD coatings on solar thermal absorbers for mid- and high-temperature concentrating collectors

In Fig. 11 is shown PVD coated absorbers for concentrating solar collectors and their optical characteristics.



a)



b)

Figure 11. a) PVD coated absorbers. b) Optical performances on selective coating on absorbers for concentrating solar collectors

3.6. Low soiling coatings

Air-born contamination reduces light transmission on solar collectors as well as on photovoltaic (PV) modules. Also, reducing in watt-peak production is confirmed as PV stays for a longer time in outside environment. Contamination can appear in many forms such as unburned hydrocarbon, mineral deposits/water spots, dust...(Fig. 12a).

By application of low soiling coating of SiO_x made by sol gel technique, the optical performances on these devices are improved and they can be kept for a longer period of time. Namely, results show that: increases in light transmission was by 5%, contamination was reduces and additional 4.7% increase in light transmission were obtained, (1% more light transmission = 0.5 gain in Watt-peak), and total Watt-peak gain was 4.85% per module (Fig. 12b and Fig. 13).



Figure 12. PV modules: a) Contaminated, b) coated with low-soiling layer.



Figure 13. Application of low soiling coatings on flat-plate and vacuum solar collectors made in Plasma Ltd.

References:

1. Swapan Kumar Ghosh, Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective.
2. K.L. Mittal, *Adhesion Aspects of Thin Films*,
3. Rose A. Ryntz, Philip V. Yaneff, *Coatings of Polymers and Plastics*, Marcel Dekker Inc., 2003.
4. Arthur A. Tracton, *COATINGS MATERIALS AND SURFACE COATINGS*, Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
5. Peter M. Martin, *Film coatings*, 2010.
6. Borcia, C., Borcia, G. and Dumitrascu, N. (2008). Relating plasma surface modification to polymer characteristics. *Appl. Phys.*, 90: 507–515.
7. Arefi, F., Andre, V., Montazer-Rahmati, P and Amouroux, J. (1992). Plasma polymerization and surface treatment of polymers. *Pure & Appl. Chem.*, 64(5): 715-723.
8. Geckeler, K.E., Gebhardt, R. and Grünwald, H. (1997). Surface modification of polyethylene by plasma grafting with styrene for enhanced biocompatibility. *Naturwissenschaften*, 84: 150–151.
9. Deilmann, M., Theib, S. and Awakowicz, P. (2008). Pulsed microwave plasma polymerization of silicon oxide films: Application of efficient permeation barriers on polyethylene terephthalate. *Surface & Coatings Technology*, 202: 1911–1917.
10. Lugscheider, E., Bobzin, K., Maes, M. and Krämer, A. (2004). On the coating of polymers – basic investigations. *Thin Solid Films*, 459(1-2): 313-317.

11. Grimberg, I., Bouaifi, B., Draugelates, U., Soifer, K. and Weiss, B.Z. (1994). Microstructure and adhesion mechanisms of TiN coatings on metallized acrylonitrile-butadiene-styrene. *Surface and Coatings Technology*, 68/69: 166-175.
12. Wu, Z., Walish, J., Nolte, A., Zhai, L., Cohen, R.E. and Rubner, M.F. (2006). Deformable antireflection coatings from polymer and nanoparticle multilayers, *Adv. Mater.*, 18: 2699–2702.
13. Zajíková, L., Buríková, V., Peina, V., Macková, A., Subedi, D., Jana, J. and S. Smirnov (2001). Plasma modification of polycarbonates. *Surface and Coatings Technology*, 142-144: 449-454.
14. Thome, J., Holländer, A., Jaeger, W., Trick, I. and Oehr, C. (2003). Ultrathin antibacterial polyammonium coatings on polymer surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 174-175: 584–587.
15. Vaswani, S., Koskinen, J. and Hess, D.W. (2005). Surface modification of paper and cellulose by plasma-assisted deposition of fluorocarbon films. *Surface & Coatings Technology*, 195: 121-129.
16. Kauling, A.P., Soares, G.V., Figueroa, C.A., Oliveira, R.V.B., Baumvol, I.J.R., Giacomelli, C. and Miotti, L. (2008). Polypropylene surface modification by active screen plasma nitriding. *Materials Science and Engineering: C*, 29(2): 363-366.
17. Costil, S., Mateus, C. and Coddet, C. (2006). Ceramic/fluoropolymer composite coatings by plasma spraying. *Surface & Coatings Technology*, 201: 2020–2027.



PETROLEUM INDUSTRY MODERNIZATION – TECHNOLOGICAL AND ECOLOGICAL ASPECTS

MODERNIZACIJA NAFTNE INDUSTRIJE SA TEHNOLOŠKOG I EKOLOŠKOG ASPEKTA

Ozren Ocic

EU-Faculty of International Engineering Management, Belgrade

EU – Fakultet za inženjerski internacionalni menadžment, Beograd

e-mail: oocic@eunet.rs

Abstract

An oil refinery is a big energy producer and consumer. It is also a potential emitter of pollutants, too. Therefore, refinery management has to come up with and provide the optimal procedures in technological oil processes. This will increase economic profit and improve environmental protection.

In this paper we analyze technological oil processes from the point of view of ecology. Also, we will show the ecological analysis of an oil refinery, along with the most important pollutants.

In the paper we present a program of technological modernization of an oil refinery, with main objectives and project's contents. We also show an ecological status comparison – before and after modernization.

Key words: petroleum industry, oil refinery, technological modernization, ecological aspects, techno-economy, technological efficiency, energy efficiency, pollutants emission

Izvod

Rafinerije nafte su ne samo veliki proizvođači već i značajni potrošači energije, odnosno, potencijalni zagađivači životne sredine. Dakle, značaj industrije prerade nafte, kao jednog od glavnih stubova nacionalne energetike, nameće joj obavezu odgovornog ponašanja prilikom proizvodnje derivata nafte, što doprinosi ekonomičnosti poslovanja i značajnom poboljšanju u oblasti zaštite životne sredine.

Da bi se analizirali tehnološki procesi prerade nafte, sa ekološkog aspekta, potrebno je dati energetska analizu rada rafinerije nafte.

Takođe, data je i analiza nekih elemenata sistema ekološkog upravljanja u naftnoj industriji, sa primerima iz svetskih naftnih kompanija.

Pored toga, data je ekološka analiza u rafineriji nafte, sa podacima o najznačajnijim vrstama i količinama emisija štetnih materija.

Na kraju, prezentiran je detaljan program tehnološke modernizacije rafinerije nafte, sa glavnim ciljevima i sadržajem projekata. Takođe data je i analiza ukupnog ekološkog stanja i rezultata u rafineriji nafte, pre i posle tehnološke modernizacije.

Ključne reči: naftna industrija, rafinerija nafte, tehnološka modernizacija, ekološki aspekt, tehnookonomija, tehnološka efikasnost, energetska efikasnost, emisija štetnih materija.

Uvod

Prema svojoj osnovnoj funkciji u sistemu nacionalne energetike industrija prerade nafte aktivno je uključena u ostvarivanje ciljeva energetske i ekonomske politike, na svim državnim nivoima. Danas, u Srbiji, derivati nafte učestvuju sa više od jedne trećine u finalnoj potrošnji energije, isto kao i sirova nafta u raspoloživoj primarnoj energiji. To dokazuje da su nafta i njeni derivati, još uvek, jedan od glavnih stubova privrede a industrija prerade nafte jedna od nosećih grana energetike, uprkos svim nastojanjima da se ograniči korišćenje tečnih goriva za termičke svrhe, u cilju smanjenja uvoza nafte. Naime, sadašnji, godišnji, uvoz sirove nafte (oko tri miliona tona godišnje) iznosi oko 80% od ukupnih potreba, što u znatnoj meri utiče na finansijski debalans Srbije.

Kao što je industrija prerade nafte jedan od glavnih proizvođača energije kod nas, i to značajan nosilac energije koja se neposredno koristi u finalnoj potrošnji, ona je, istovremeno, i veliki potrošač energije. Važnost industrije prerade nafte, kao jednog od glavnih stubova domaće energetike, nameće joj obavezu savesnog, domaćinskog ponašanja prilikom proizvodnje derivata nafte, što doprinosi ekonomičnosti poslovanja i značajnom poboljšanju rada u oblasti zaštite životne sredine. Činjenica da rafinerije nafte, velikim delom, troše svoje sopstvene, energetske, proizvode, ne oslobađa ih odgovornosti za racionalno trošenje tih nosilaca energije.

Racionalizacija potrošnje derivata nafte treba da počne na samom izvoru, u procesu proizvodnje derivata, a da se manifestuje kao smanjenje sopstvene potrošnje energije u rafinerijama. Količina energije koja se uštedi kod samog proizvođača energije omogućiće smanjenje utroška primarne energije za onaj iznos koji odgovara količini proizvedene sekundarne energije.

Posmatrano sa aspekta domaćinskog ponašanja prema ograničenim energetske resursima, industriju prerade nafte treba tretirati kao procesnu industriju koja za proizvodnju svojih proizvoda troši veliku količinu energije. To što su ti proizvodi derivati nafte, dakle nosioci energije, ne utiče na kriterijume pomoću kojih se ocenjuje domaćinsko ponašanje. U tom pogledu, industrija prerade nafte može se tretirati kao i ostale procesne industrije iz neenergetskih grana.

Za analizu industrije prerade nafte, sa ekološkog aspekta, potrebno je, prethodno, dati analizu energetskog sistema.

Analiza energetskog sistema

Za preradu sirove nafte, kao ulazne sirovine, u derivate nafte, kao izlazne proizvode, u rafinerijama nafte troše se velike količine energije. Sve nosioce energije, koji su potrebni za podmirivanje njenih energetske potreba u procesima prerade nafte, rafinerija, praktično, može da obezbedi sama, pitem manje ili više komplikovanih energetske transformacija, koristeći pri tome deo proizvoda prerade nafte. Za rafineriju sirova nafta predstavlja, dakle, ne samo ulaznu sirovinu za tehnološki proces prerade nafte već i osnovni izvor energije iz kojeg se dobijaju svi korisni oblici energije potrebni za proces prerade nafte. Ova činjenica izuzetno otežava jasno razdvajanje sistema pogonske energetike rafinerije nafte od tehnološkog procesa prerade nafte.

S druge strane, ova činjenica omogućava da se intenzitet potrošnje energije, odnosno efikasnost korišćenja energije u procesu prerade nafte može iskazati i posebnim indikatorom, tj. onom količinom ulazne sirove nafte koju rafinerija troši za podmirivanje sopstvenih energetske potreba u procesima prerade nafte. Kao indikator obično se uzima procentualni deo „energetske“ potrošnje sirove nafte u ukupnoj količini prerađene sirove nafte.

U rafinerijama nafte udeo „energetske“ potrošnje sirove nafte danas se kreće u rasponu od 4 do 8%, zavisno od stepena kompleksnosti same rafinerije. Kompleksnost, odnosno „dubina prerade“, povećava se širinom asortimana proizvoda i brojem tzv. sekundarnih postrojenja.

Sa porastom stepena kompleksnosti raste i intenzitet energetske potreba u rafineriji, izražen:

- kao udeo energetske potrošnje u ukupnoj količini prerađene sirove nafte, ili
- kao specifična potrošnja energije po jedinici prerađene sirove nafte ili po jedinici proizvedenih derivata nafte.

Dakle, može se reći da sa stepenom kompleksnosti raste i intenzitet energetske potreba u rafinerijama, a da se na skoro svakom stepenu kompleksnosti javljaju i rafinerije sa nižim stepenom energetske efikasnosti i rafinerije sa višim stepenom energetske efikasnosti. Razlika između efikasnih i neefikasnih rafinerija, na svakom nivou kompleksnosti, ujedno predstavlja i „potencijal“ za racionalizaciju potrošnje energije u neefikasnim rafinerijama. Prelaskom na efikasne tehnološka, energetska i organizaciona rešenja neefikasnih rafinerija mogu svoju potrošnju energije da snize za 20-30%. To nije malo s obzirom na značajan udeo troškova energije u ukupnim troškovima prerade nafte. Ovi troškovi se lakše mogu uočiti pomoću veoma grube računice da rafinerija, kod koje udeo energetske potrošnje sirove nafte iznosi 5%, praktično 16 dana godišnje mora da radi isključivo za podmirivanje sopstvenih energetske potreba. Takođe, ovo smanjenje potrošnje sopstvene energije značajno utiče i na smanjenje zagađenja životne sredine.

S obzirom na to da je većina današnjih rafinerija nafte izgrađena još u vreme kada je energija bila jeftina i kada investitori nisu posvećivali veću pažnju troškovima energije, u ovoj grani i danas još postoje značajne mogućnosti za racionalizaciju potrošnje energije. U tom smislu, vodeće svetske naftne kompanije su još u sedamdesetim godinama (u doba svetskih naftnih kriza) sprovele akcije racionalizacije i predložile programe štednje. Ovi programi štednje obuhvataju sledeće pravce delovanja:

- kontinualno praćenje utroška i troškova energije,
- identifikaciju mesta neracionalnog trošenja energije i izradu projekta štednje energije,
- modernizaciju opreme i uvođenje kompjuterskog upravljanja,
- rekonstrukciju postojeće opreme i intenziviranje procesa održavanja,
- kontinualnu stručnu obuku operatera i povećanje motivisanosti i odgovornosti radnika,
- poboljšanje vođenja procesa i neposredno angažovanje u racionalizaciji potrošnje energije, itd.

Prvi rezultati tih programa štednje dobijeni su u nekimvetskim naftnimkompanijama još u sedamdesetim godinama: smanjenje utroška energije za 7,8% u 1974. godini i za 8,9% u 1975. godini, i to u odnosu na 1972. godinu, kada se počeo primenjivati program štednje energije.

Proces racionalizacije potrošnje energije teče i danas, naročito zbog visokih cena nafte kao i zbog ekoloških razloga: na Zapadu već na znatno složenijem i suptilnijem nivou a u ostalim zemljama delimično, još uvek u osnovnoj, početnoj fazi.

Analiza nekih elemenata sistema ekološkog upravljanja u naftnoj industriji

Naftne kompanije, zbog troškova, preglednosti i praktičnosti, odnosno poboljšanja sistema upravljanja, teže ka integrisanim sistemima upravljanja za kvalitet i zaštitu životne sredine. Prilikom integracije dva sistema upravljanja potrebno je iskoristiti njihove paralele i sličnosti. Za sve identične ili slične elemente integrisani sistem upravljanja će imati zajedničke procedure i uputstva. Međutim, prilikom integracije treba voditi računa i o razlikama i specifičnostima, zato što su polazne postavke ipak različite: u sistemu upravljanja kvalitetom na prvom mestu je želja kupca koja se striktno mora poštovati. U sistemu ekološkog upravljanja na prvom mestu je zaštita životne sredine i njeno stalno poboljšavanje.

Konflikti između kvaliteta i zaštite životne sredine javljaju se, na primer, kada se zahtevi kupca u odnosu na osobine proizvoda mogu zadovoljiti samo pomoću ekološki sumnjivih ili nepodobnih procesa, ili kada zahtevi u odnosu na korišćeni materijal prouzrokuju probleme sa otpacima u fazi proizvodnje ili u fazi korišćenja. Ako se u integrisanom sistemu upravljanja daje prioritet zahtevima kvaliteta, postoji opasnost da kompanija gubi korak sa ekološkim zahtevima. Zbog toga, proces integracije treba zaustaviti tamo gde se javljaju bitne razlike. Te razlike treba poštovati, a specifične delove svakog sistema upravljanja treba izdvajati u posebne celine. Integrisani sistem upravljanja kvalitetom i zaštitom životne sredine će se, dakle, sastojati od zajedničkih i od posebnih, specifičnih, podsistema upravljanja.

Suočena sa sve oštrijim zahtevima odgovarajućih institucija, naftna industrija je, među prvima, počela da uvodi mnoge elemente ekološkog upravljanja još u vreme kada se o standardizaciji u ovoj oblasti nije ni pomišljalo. Kompanija Texaco Europe aktivirala je program provere ekoloških performansi još 1986. godine a u toku 1989. godine postavila odgovarajuću organizacionu strukturu.

Slične aktivnosti preuzele su i mnoge druge naftne kompanije: Shell, ExxonMobil, Amoco i dr. Takođe, i naftne industrije nekih zemalja u razvoju pratile su ove prve korake (na primer naftno-petrohemijski kompleks Kamaraki u Brazilu).

Naftna industrija je i među prvima u uvođenju eko-menadžment sistema. Prvo sektorsko uputstvo za primenu britanskog eko-menadžment standarda BS-7750 publikovano je za naftnu industriju a ubrzo zatim i primenjeno u više rafinerija nafte. U međuvremenu, druge rafinerije nafte u Evropi završile su proces registracije rafinerijskih lokacija prema evropskom eko-menadžment sistemu EMAS, a danas rafinerije u svetu, uveliko, uvode i eko-menadžment sisteme prema međunarodnim standardima serije ISO-14000.

Analiza zvaničnih dokumenata nekih naftnih kompanija pokazuje da one smatraju da je ekološko upravljanje deo efikasnog ukupnog sistema upravljanja kompanijom. Značajno je istaći da naftne kompanije zaštitu životne sredine (E-Environment), zaštitu na radu (H-Health) i sigurnost (S-Safety) smatraju komplementarnim oblastima kojima treba upravljati jedinstvenim menadžment sistemom (HSE).

Naftne kompanije, za svaku podoblast kompleksnog HSE-upravljanja, definišu posebne smernice. Za zaštitu životne sredine kompanija se, uglavnom, obavezuje:

- da sprovodi potrebna istraživanja svih relevantnih aktivnosti i procesa radi ocenjivanja njihovih uticaja na životnu sredinu,
- da poboljša metode zaštite životne sredine i preduzme sve mere da procesi i proizvodi postanu kompatibilni sa životnom sredinom,
- da brzo i efikasno reaguje na sve incidente koji nastaju kao posledica aktivnosti i procesa u naftnoj industriji.

Za oblast upravljanja toksičnim supstancama kompanija formuliše sledeće principe:

- da poslovanje bude u skladu sa svim važećim propisima a da za segmente za koje ne postoje propisi stvara sopstvene standarde,
- da se prilikom planiranja i razvoja proizvoda i procesa prioriteta pažnja posvećuje toksičnim dejstvima,
- da se utvrde preventivne mere za rukovanje, transport, korišćenje i zbrinjavanje ovih proizvoda,
- da se održi komunikacija sa korisnicima ovih proizvoda i da se daju odgovarajuća uputstva,
- da se ne proizvode ili prodaju proizvodi kod kojih nije moguće upravljanje rizikom od toksičnih supstanci putem odgovarajućeg oblikovanja (dizajna) opreme, odgovarajućih postupaka ili prakse,
- da sprovodi i podržava dalja istraživanja o mogućim toksičnim efektima korišćenih ili proizvedenih materijala.

Za oblast zaštite i sigurnosti na radu kompanija utvrđuje sledeću politiku:

- da se primenjuju važeći propisi, a da se za segmente za koje ne postoje propisi stvaraju sopstveni standardi,
- da se koriste samo takva postrojenja i takvi postupci koji obezbeđuju sigurnost radnika, fabričkog inventara i šireg naseljenog prostora oko postrojenja,
- da se sprovodi stručna obuka radnika sa sadržajima sigurnosti i zaštite na radu,
- da se brzo i efikasno reaguje na eventualne nesreće i incidente.

Na primer, naftna kompanija British Petroleum zasniva svoju HSE politiku na sledećim principima:

- stalno poboljšanje ekoloških performansi kompanije,
- uvažavanje ekoloških interesa suseda i svetske zajednice,
- zaštita na radu i sigurnost zaposlenih,
- razvoj proizvoda koji se mogu koristiti i zbrinjavati na ekološki prihvatljiv način.

Ekološki ciljevi i programi

Naftne kompanije imaju obavezu da definišu ekološke ciljeve i donesu ekološke programe. Kompanija ExxonMobil definisala je konkretne ekološke ciljeve i donela ekološke programe za važne ekološke input i output-uticaje. Najveći značaj su, u proteklom periodu, imali program za racionalno korišćenje energije i programi za smanjenje emisija i otpadaka.

Programi za racionalno korišćenje energije podrazumevaju optimalno vođenje procesa sagorevanja, procesnu integraciju, korišćenje pinč-procedura za optimalno projektovanje tokova toplote, kogeneraciju toplotne i električne energije, unapređenje tehnoloških procesa, sistemsko održavanje postrojenja i redovno čišćenje razmenjivača toplote i dr.

Program za smanjenje otpadaka i emisija sadrži posebne programe za recikliranje otpadaka i za adekvatno zbrinjavanje nerekiclriranih količina, programe za obradu otpadnih voda i programe za smanjenje emisija polutanata u vazduh.

Kompanija Texaco veoma sintetizovano definiše svoje ciljeve: upozoriti, zaštititi, pripremiti. Na osnovu ovih opštih ciljeva definisani su pojedinačni ciljevi i razvijeni programi za svaku njihovu rafineriju nafte. Takođe, Texaco je razvio sopstvene programe provere (audita) i programe intervencije i sanacije u slučaju ekoloških akcidenata.

U proteklom periodu, ova kompanija, uglavnom, nije kvantifikovala pojedinačne ekološke ciljeve. Ona je prihvatila ekološke zahteve koji su bili definisani zakonima države u kojoj se nalazi njihova rafinerija, kao i zahteve koji slede iz nacionalnih programa i međunarodnih konvencija.

Za kompaniju British Petroleum opšti ekološki ciljevi bili su definisani kao:

- razvoj novih i čistih tehnologija,
- optimizacija postojećih tehnologija,
- smanjenje emisija i
- smanjenje otpadaka.

Naftne kompanije imaju obavezu da posebnu pažnju posvećuju stalnom ekološkom obrazovanju svih zaposlenih. Kompanije razvijaju obavezne programe, samostalno ili u saradnji sa univerzitetima, institutima i konsultantskim kućama. Programi su predviđeni za najviši nivo menadžmenta, izvršne rukovodioce, rukovodioce procesa i neposredne izvršioce na postrojenjima. Sadržaj svakog obrazovnog programa zavisi od upravljačkog nivoa kome je namenjen. Svaki program odvija se u nekoliko godišnjih ciklusa, čime se obezbeđuje stalno obrazovanje u oblasti zaštite životne sredine.

Ekološki značaj u rafineriji nafte

Rafinerija nafte, kao veliki proizvođač i potrošač energije, svojim otpadnim tokovima može da ugrozi životnu sredinu odnosno:

- vazduh,
- površinske i podzemne vode i
- zemljište.

Emisije u vazduh sadrže : ugljen-dioksid, ugljen-monoksid, azotne okside, sumpor-dioksid, vodonik-sulfid, merkaptane, ugljovodonike, naročito isparljiva organska jedinjenja (VOC), čestice čađi i katalizatora i policiklične aromatične ugljovodonike.

Površinske vode sadrže : ugljovodonike iz nafte, vodonik-sulfid i fenole.

Zagađeno zemljište sadrži : naftu i derivate, prolivene pri manipulaciji ili propuštanjem rezervoara i druge opreme, čvrsti otpad usled neadekvatnog odlaganja, pri čemu zagađujuće supstance gravitacijom ili spiranjem sa atmosferskom vodom prodiru u zemljište i mogu doći i do podzemnih voda.

U tabeli 1 date su količine zagađujućih supstanci u vazduhu, iz naftnog i ukupnog industrijskog sektora u SAD. Ove količine zagađujućih supstanci ne obuhvataju toplane i energane na tečna i gasovita goriva za zagrevanje gradova.

Tabela 1: Zagađivanje vazduha iz naftnog i ukupnog industrijskog sektora u SAD (nisu obuhvaćene toplane i energane na tečna i gasovita goriva, za zagrevanje gradova) 1)

Sektor	Zagađujuće supstance (t/god)				
	CO	NO ₂	PM ₁₀ 2)	SO ₂	VOC 3)
Nafta					
• Proizvodnja nafte i gasa	132 747	389 686	4 576	238 872	114 601
• Rafinerije nafte	299 546	334 795	25 271	292 167	36 421
• Drumski transport	153 631	594 672	2 238	101 775	5 542
• Vodeni transport	179	476	676	3 514	3 775
• Vazdušni transport	1 244	960	133	1 815	144
• Aerodromi	4 261	5 705	890	3 705	10 804
• Nepokretni motori	19 700	31 127	3 900	125 755	6 212
Nafta ukupno	611 308	1 357 421	37 684	767 603	177 499
Ukupna industrija	3 721 373	8 485 100	549 002	1 876 932	1 769 789
Udeo iz nafte (% mas)	16,4	16,0	6,9	44,6	10,0

1) Gordana Rasulić, Nafta i životna sredina, NIS, 2008.

2) PM₁₀ - čestice manje od 10 um

3) VOC - isparljiva organska jedinjenja

Transportna goriva, kao najvažniji rafinerijski proizvodi, značajni su emiteri zagađujućih supstanci u saobraćaju. U tabeli 2 date su specifične emisije zagađujućih supstanci u saobraćaju, prema vrsti goriva.

Tabela 2: Specifične emisije zagađujućih supstanci u saobraćaju,
prema vrsti goriva 1)

Gorivo	Specifične emisije zagađujućih supstanci (g/GJ)				
	CO	Cm Hn	NO2	CO2	čestice
Benzin	10 000	22	1000	240	40
Dizel gorivo	1 000	180	1100	600	400
Kerozin	200	36	70	100	20

1) Nenad Đajić, Energetski izvori i postrojenja, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 1992.

Program modernizacije domaće rafinerije nafte

Srbijanske rafinerije nafte (Rafinerija nafte Pančevo i Rafinerija nafte Novi Sad), u protekloj i početkom ove decenije, iz poznatih razloga, preskočile su tri tehnološka razvojna ciklusa. Naime, standardima Evropske unije u oblasti kvaliteta derivata i zaštite životne sredine, u određenim vremenskim intervalima, postavljanjem novih zahteva, pooštřavani su kriterijumi. Novi standardi zahtevali su izgradnju novih tehnoloških postrojenja, rekonstrukcije postojećih kao i izgradnju novih ekoloških procesa.

U cilju opstanka na budućem, liberalizovanom, tržištu naftnih derivata Rafinerija nafte Pančevo, pre nekoliko godina, krenula je u realizaciju programa modernizacije.

Glavni ciljevi programa modernizacije su:

1. Proizvodnja derivata prema standardima Evropske unije (EU 2009+)
2. Sprovođenje domaćih i evropskih standarda iz oblasti zaštite životne sredine
3. Snabdevanje domaćeg tržišta, sa mogućnošću izvoza
4. Energetska optimizacija

Programom modernizacije obuhvaćena je realizacija sledećih projekata:

1. Izgradnja novih postrojenja
 - NHT/CCR
 - MHC/DHT
 - Proizvodnja sumpora (SRU)
 - Regeneracija istrošene sumporne kiseline (SARU)
 - Proizvodnja vodonika (HGU+PSA)
 - Regeneracija amina (ARU)
 - Stripper kisele vode (SWSU)
 - Proizvodnja azota (NGU)
2. Rekonstrukcija postojećih postrojenja
 - Platforming u izomerizaciju
 - Fluidni katalitički kreking (FCC)
 - Obrada gasova (GCU)
3. Off-site i pomoćni sistemi
 - kontrolna sala
 - rezervoarski prostor
 - sistem za prijem i otpremu derivata
 - sistem rashladne vode i kondenzata
 - sistem tretiranja otpadnih voda
 - blending benzina, dizela i loživog ulja
 - sistem baklje, loživog gasa, distribucije energije i dr.

Stanje pre modernizacije

Rafinerija nafte Pančevo projektovana je za preradu 4,8 miliona tona nafte godišnje. Međutim, zbog ograničenog tržišta, privrednih i ekonomskih razloga, prosečni godišnji kapacitet prerade nafte je oko 70% od projektovanog. Prema predviđenom trendu porasta privrednog razvoja i rastu bruto domaćeg proizvoda, za nekoliko godina očekuje se prerada nafte prema projektovanom kapacitetu.

Za projektovani kapacitet, a pre završetka programa modernizacije, proizvodnja sumpora, najznačajnijeg zagađivača u rafinerijama nafte, je sledeća:

- U rafinerijske procese prerade, sa sirovom naftom, uđe 67.200 tona sumpora godišnje (sadržaj sumpora u nafti je 1,4%)
- Od toga 13.860 tona sumpora (21%) vraća se u obliku tečnog sumpora (rafinerijski proizvod dobijen tretiranjem vodonik sulfida na postrojenju za proizvodnju sumpora-Claus)
- Derivati nafte, proizvedeni u rafineriji, godišnje, sadrže 48.180 tona sumpora, pri čijem sagorevanju se emituje 96.360 tona SO_x.

Stanje posle modernizacije

Posle završetka programa modernizacije projektovani primarni kapacitet prerade nafte ostao bi nepromenjen (4,8 miliona tona godišnje) a materijalni bilans sumpora bio bi sledeći:

- U rafinerijske procese prerade, sa sirovom naftom, ulazi 85.920 tona sumpora (sadržaj sumpora u nafti je 1,79%)
- Od toga 51.480 tona sumpora (oko 60%) vraća se u obliku tečnog sumpora (rafinerijski proizvod dobijen tretiranjem vodonik sulfida na postrojenju za proizvodnju sumpora-Claus)
- Derivati nafte, proizvedeni u rafineriji, godišnje, sadrže 1.130 tona sumpora, pri čijem sagorevanju se emituje 2.260 tona SO_x
- Takođe, sagorevanjem loživog ulja, sa 4% sumpora, u rafinerijskoj energani, emituje se još 1.320 tona SO_x
- Dakle, ukupna emisija iznosi 3.580 tona SO_x godišnje

Uporedni rezultati

Upoređujući dobijene vrednosti, pre i posle realizacije programa modernizacije rafinerije nafte, može se zaključiti da se modernizacijom:

- **proizvodnja tečnog sumpora**, koji se koristi u raznim granama hemijske industrije, **povećava četiri puta**, a
- **emisija sumpora**, odnosno SO_x, kod derivata nafte i loživog ulja iz rafinerijske energane, **smanjuje 27 puta**

U tabeli 3 date su vrednosti emisija štetnih materija, u samoj rafineriji, pre i posle modernizacije.

Tabela 3: Emisije štetnih materija u rafineriji, pre i posle modernizacije 1)

Štetne materije	Pre modernizacije (t/god)	Posle modernizacije (t/god)
SO _x	15.980	6.041
NO _x	1.828	1.266
CO	132	135
čestice	957	308

1) ABB Lummus, Pancevo Oil Refinery Modernization, Feasibility study, 2002.

Zaključak

Dakle, može se zaključiti da realizacija programa modernizacije Rafinerije nafte Pančevo nema alternativu ako se želi da Srbija ima sopstvenu proizvodnju naftnih derivata, prema standardima Evropske unije. To nije samo ekološko i energetska pitanje nego pitanje strateškog, političkog i privrednog, značaja za državu.

Literatura:

1. O.Očić: *Oil Refineries in the 21st Century*, John Wiley & Sons, USA, 2005.
2. O.Očić: *Energetski menadžment u industriji prerade nafte*, Znamen, Beograd, 2010.
3. G. Rasulić: *Nafta i životna sredina*, NIS, 2008.
4. N. Đajić: *Energetski izvori i postrojenja*, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, 1992.
5. *Pancevo, Oil Refinery Modernization*, ABB Lummus Feasibility Study, 2002.



ENERGY EFFICIENCY AND ENERGY MANAGEMENT SYSTEMS REQUIREMENTS BY ISO/CD 50001

ENERGETSKA EFIKASNOST I UPRAVLJANJE ENERGETSKIM SISTEMIMA PO ZAHTJEVIMA ISO/CD 50001

M. Perusic¹, B. Pejovic¹, M. Gligoric¹, D. Djordjic²

¹ University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik

² Factory „Birač“, Zvornik

¹ Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik,

² Fabrika „Birač“, Zvornik

mperusic@teol.net; ddjordjic@birac.ba

Abstract

Existing international standards ISO 14000 series-Environment management system and ISO 9000 series-Quality management system, indirectly established good basic for improvement of organization's performance, a gave preconditions to development of an international standard on energy management system. Well, consulting between the experts and The American National Standards Institute (ANSI) resulted with formal proposal and nomination of the project committee ISO/PC 242-Energy Management with main objective to develop kind of standard, which should lead to an international framework for industrial plants and organizations to manage all energy aspects including supply and consumption. This future standard, which is in draft phase (CD/Committee draft), should provide organizations to increase energy efficiency, reduce costs and improve environmental demands and performances.

Key word: Energy, Efficiency, Management, Standard.

Izvod

Postojeći međunarodni standardi u oblasti upravljanja okolinom serije ISO 14000 i upravljanja sistemom kvaliteta ISO 9000, dali su na indirektan način dobru osnovu na unapređenje efikasnosti sistema organizacije, te dali pretpostavke za razvoj međunarodnog standarda za upravljanje energetskim sistemima, koji će u dugoročnom periodu sigurno dovesti do povećanja energetske efikasnosti. Naime, konsultacije između eksperata i Američkog nacionalnog instituta za standardizaciju (ANSI) rezultirali su formalnim prijedlogom a zatim uspostavljanjem projektnom komiteta ISO/PC 242-Energy Management čiji je zadatak razviti takav standard koji će uspostaviti međunarodni okvir za industrijska postrojenja ili cijele kompanije (organizacije) da upravljaju svim aspektima energije, uključujući njenu nabavku i korištenje. Ovaj budući standard, koji se nalazi u fazi razvoja, između ostalog, omogućiće organizacijama da povećaju energetske efikasnost, umanje troškove te povećaju doprinos očuvanju zaštite životne sredine.

Ključne riječi: Energija, efikasnost, standard, upravljanje.

1. UVOD U POJAM ENERGETSKE EFIKASNOSTI

Troškovi energenata predstavljaju svakako značajniji dio ukupnih troškova poslovanja tehnoloških postrojenja. Sa jedne strane, postoji kontinuirani rast cijene energije i energenata zbog objektivnih razloga smanjenja njihovih rezervi, ali i sve strožijih standarda zaštite životne sredine (okoline). Uslovno se može reći da tehnološki naprednije zemlje zastupaju tezu da je čovjekov uticaj presudan faktor klimatskih promjena, pa se naredni period može označiti kao "radikalizacija planova" za smanjenje potrošnje energije, redukcije emisije u vazduh i povećanog udjela energije dobijene iz obnovljivih izvora energije. Dakle, energetska efikasnost se nameće kao jedan od osnovnih faktora u budućoj interakciji čovjeka i okoline i obrnuto.

Pod pojmom energetske efikasnosti se podrazumijeva skup mjera koje se preduzimaju u cilju smanjenja potrošnje energije, a koje pri tome ne narušavaju uslove rada i življenja. Dakle, cilj je svesti potrošnju energije na minimum, a zadržati ili povećati nivo proizvodnje. Ovdje je bitno napraviti razliku između energetske efikasnosti i štednje energije. Naime, štednja energije uvijek podrazumijeva određena odricanja, dok efikasna upotreba energije vodi ka povećanju produktivnost, uz smanjenje utroške energije po jedinici proizvoda. U tehnološkim procesima, pojam energetske efikasnosti se u današnje vrijeme često veže za energetske efikasne uređaje tj. uređaje koji imaju male gubitke prilikom transformacije jednog vida energije u drugi.

No, svaka tehnologija i tehnička oprema, bez obzira koliko efikasna, bila gubi to svoje svojstvo ukoliko ne postoje svjesni ljudi koji će na odgovoran način upravljati tehnologijom. Dakle, stanje energetske efikasnosti ogleda u razvijenoj svijesti onih koji je implemetiraju. Takođe, u svakoj oblasti energetske upravljanja moraju postojati određeni standardizovani modeli energetske efikasnosti, koje je moguće pratiti na određeni, relativno jednostavan, način. Jedan od ovih načina je model upravljanja energetske sistemima u skladu sa međunarodnim standardom ISO 50001.

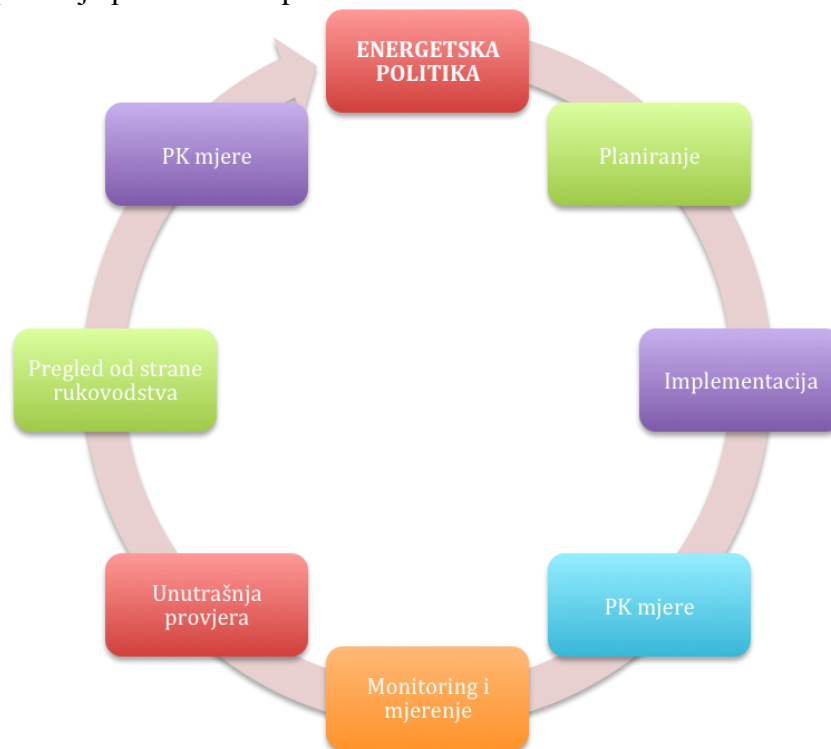
2. OSNOVNI MODEL I SVRHA STANDARDA ISO/DC 50001

Ovaj međunarodni standard treba omogućiti organizacijama da uspostave sistem i procese koji su neophodni u cilju unapređenja energetske performansi, uključujući energetske efikasnosti. Ovaj standard po svojoj svrsi treba da vodi smanjenju troškova i emisije gasova kao i drugim okolinskim uticajima, kroz jedan sistematičan pristup upravljanja energetske sistemima. Ono što je interesantno, da je ovaj standard primjenjiv za bilo koji tip organizacije¹, bez obzira na veličinu, geografske, kulturne ili socijalne uslove.

Uspješnost implementacije ovog standarda ogleda se kroz iskrenu opredjeljenost svih nivoa i funkcija organizacije, posebno rukovodstva organizacije. Ovaj međunarodni standard je koncipiran na Demingovom modelu stalnog unapređanja, tj. PDCA krugu, koji inkorporira upravljanje energetske sistemima u svakodnevne aktivnosti organizacije. Model upravljanje energetske sistemima je prikazan na slici 1, PDCA (Plan-Do-Check-Act) krug po Demingu, predstavlja četiri faze odvijanja poslovnog procesa. U fazi planiranja (Plan)- vrši se planiranje i definisanje svih relevantnih parametara procesa (ulazni zahtjevi, resursi, pravila, slijed i način obavljanja poslovnih aktivnosti, odgovornosti, načini mjerenja procesa, te zapisi koji će se voditi o procesu, itd.). U fazi realizacije (Do) se proces odvija prema planu kako je predviđeno, vrše se mjerenja i praćenje procesa, a nakon toga vrši provjera (Check). Nakon provjere procesa se vrši unapređenje istog (Act), tj. nakon rezultata provjere ponovo se predlažu korektivne i preventivne mjere u cilju povećanja

¹ Organizacija-bilo koji vid formalnog organizovanog djelovanja kao što su: preduzeća, kompanije, institucije, ustanove i dr.

performansi procesa ili u krajnjem ishodu sistema. PDCA ciklus se beskonačno vrti i ponavlja u cilju stalnog unapređenja performansi procesa ili sistema.



Slika 1. PDCA model upravljanje energetskim sistemima

Globalna primjena ovog standarda treba da dovede do veće raspoloživosti i dostupnosti energije, povećanja konkurentnosti i pozitivnog uticaja na životnu sredinu. Takođe, ovim standardom su obuhvaćeni svi vidovi energije.

3. ZAHTJEVI ISO/DC 50001

U skladu sa opštim zahtjevima predmetnog standarda, svaka organizacija treba da:

- uspostavi, dokumentuje, implementira i održava sistem upravljanja energijom (EnMS), u skladu sa zahtjevima ovog standard,
- definiše i dokumentuje, cilj i granice sistema upravljanja energijom,
- odredi i dokumentuje ne koji način će ispuniti zahtjeve standarda u cilju stalnog unapređenja energetskih performansi sistema.

U pogledu odgovornosti rukovodstva organizacije, rukovodstvo mora uspostaviti energetske politiku, te definisati uloge, odgovornosti i ovlaštenja u pogledu realizacije iste. Planiranje u pogledu upravljanje energetskim sistemima mora identifikovati sledeće specifičnosti:

- Energetski profil, koji uključuje tekuće i potencijalne izvore energije, evaluaciju prethodnog i postojećeg utroška energije, očekivanu buduću potrošnju energije.
- Energetsku osnovu, koja između ostalog mora uzimati u obzir energetski profil za period od najmanje 12 meseci, a energetske performanse mogu biti posmatrane u odnosu energetske osnovu.
- Indikatore energetskih performansi, naime indikatori moraju biti određeni u cilju određivanja energetskih performansi sistema, kao i evaluacije progressa ka ostvaranju ciljeva i rezultata.

- d) Legalne i druge zahtjeve, koji se razlikuju u zavisnosti od vrste i ciljnog područja organizacije. Legalni (zakonski i drugi propisi), moraju se uzeti u obzir već pri planiranju sistema upravljanja energijom.²
- e) Specifične ciljeve, rezultate i akcione planove. Ovi ciljevi, rezultati i akcioni planovi moraju biti u skladu sa zacrtanom energetsom politikom organizacije. Takođe, pri identifikaciji istih neophodno je uzeti u obzir finansijske i poslovne uslove organizacije, legalne zahtjeve, tehnološke aspekte kao i stavove zainteresovanih strana u cilju unapređenja energetskih performansi sistema.

U cilju realizacije navedenog, organizacije treba obezbjediti kompetentnost, obučenost i svjesnost osoblja koje radi kao i adekvatnu komunikaciju. U pogledu dokumentacije sistema upravljanja energijom organizacije, kao što je već navedeno mora imati dokumentovanu energetska politiku, ciljeve, rezultate i akcione planove, te dokumente i zapise³ u skladu sa predmetnim standardom. Ovi dokumenti i zapisi, koje je prepoznala organizacija, moraju obezbjediti efektivno planiranje, operacionalizaciju i kontrolu procesa i opreme koja je direktno vezana za korištenje energije. Svi ovi dokumenti moraju biti kontrolisani.

U pogledu projektovanja, svi elementi takođe moraju biti kontrolisani, rezultati evaluacije performansi procesa moraju biti inkorporirani u eventualne specifikacije, projektovanja i nabavke vezane za relevantni projekat. Nabavke u pogledu energije moraju uključivati (tamo gdje relevantno): kvalitet energije, raspoloživost, kapacitet, varijacije, parametre obračuna i troškove, okolinski uticaj, obnovljivost i dr. Takođe, organizacije mora naći modele nadzora, mjerenje i analize energetskog sistema, kao i periodičnu unutrašnju provjeru EnMS-a, upravljanje neusklađenostima, te dokaze o provednim preventivnim i korektivnim mjerama i ocjenu sistema EnMS-a.

4. ZAKLJUČAK

Trenutni status razmatranog standarda ISO 50001 je u formi nacrtu DIS-a (Draft International Standard), postoje indikacije da će buduća implementacija ovog standarda obuhvatiti 60% svjetske potrošnje energije. Ovaj standard predstavlja okvir za inkorporaciju energetske efikasnosti u svakodnevnu upravljačku praksu organizacija, te je baziran na najboljim iskustvima svih ISO standarda upravljanja kao i referentnim evropskim standardom EN 16001:2009, te je kao takav lako primjenjiv sa ostalim sistemima upravljanja unutar organizacije poput ISO 9001:2008 ili ISO 14001:2004. Između ostalog ovaj standard treba da doprinese:

- Transparentnosti u upravljanju energetskim resursima,
- Primjeni najboljih praksi u upravljanju energetskim sistemima,
- Evaluaciji i prioritetizaciji i implementaciji energetski najefikasnijih tehnologija,
- Promociji energetske efikasnosti kroz dobavljački lanac⁴, kao i smanjenju negativnog uticaja na okolinu.

Zvanična verzija standard ISO 50001 se očekuje tokom 2011. godine, te kao takav moći će biti korišten za sertifikaciju energetskog sistema upravljanja, kao i za samoocjenu istog od strane svake organizacije.

² Treba imati na umu da u većem broju evropskih država postoje regulatorna tijela u oblasti energije, koja imaju specifičnu ulogu i nadležnosti. U Republici Srpskoj je to Regulatorna komisija za energetiku, u BiH je to državno regulatorno tijelo DERK, u Republici Srbiji je uspostavljena Agencija za energetiku Republike Srbije, AERS i dr.

³ Eng. Record.

⁴ Eng. Supply chain.

LITERATURA

1. ISO/CD 50001, Energy management systems-requirements with guidance for use, ISO TC 242, 2009.
2. C.W. Turner, Energy Management Handbook 5th edition, Marcel Dekker Inc., New York, 2005.
3. EN 16001:2009, Energy management systems-requirements with guidance for use, Sustainable Energy, Ireland, 2009.
4. L. Jayamaha, Energy-Efficient Building System, McGraw Hill, New York, 2006.
5. ISO 9001:2008, Quality Management System-requirements, ISO Geneva, 2008.
6. Centar za održivi prostorni razvoj, Zelena knjiga energetske efikasnosti, EXPEDITIO, Kotor, 2005.
7. ISO 14001:2008, Environment Management System-requirements, ISO Geneva, 2004.
8. National Action Plan for Energy Efficiency, Guide for Conducting Energy Efficiency Potential Studies. Prepared by Philip Mosenthal and Jeffrey Loiter, Optimal Energy, Inc. www.epa.gov/eeactionplan, 2007.



STERILIZED SNAIL MEAT PRODUCTS PACKED IN GLASS JARS

STERILISANI PROIZVODI OD MESA PUŽA PAKOVANI U STAKLENOJ AMBALAŽI

Grujić R.¹, Sando D.², Vujadinović D.¹, Novaković B.³, Živanović M.¹

¹ Tehnološki fakultet Zvornik/Faculty of Technology Zvornik

² Agencija za bezbjednost hrane BiH/Food Safety Agency of Bosnia and Herzegovina

³ STUDEN-PROM Zvornik

Abstract

Snail meat is used for making durable products, which are the last ten years become highly sought after specialty on the tables across Europe.

The authors are, after packing snail meat in glass jars, meat conserved by pasteurization or sterilization with various finite temperature in the middle of the meat (+65°C, +70°C, +75°C, +80°C, +85°C, +90°C, +100°C, +115°C, +125°C i +140°C).

Elevation of temperature and length of treatment affect the changes of important constituents of meat, in this case the protein, which is reflected in making quality and sensory properties of the finished product. Authors have followed the changes of important constituents of snail meat that is treated by temperatures between 60°C and 140°C. During heat treatment there was a reduction of proteins content (from 13.74% in raw samples to 12.30% in samples that were heat treated at temperatures up to 140°C). By contrast, the content of nitrogen in extracts juice extracted increased with increasing temperature in the middle of a piece of meat (0.90% in raw meat to 3.32% in the meat heat-treated at a temperature of 140°C), as a result of the loss of water from the meat and the extraction of water soluble compounds (free amino acids, other compounds of nitrogen, minerals, vitamins soluble in water).

Key words: snail meat, heat processing, glass

Izvod

Meso puževa se koristi za izradu trajnih proizvoda, koji su poslednjih desetak godina postali veoma tražen specijalitet na trpezama širom Evrope.

U ovom radu autori su, nakon pakovanja mesa puževa u staklenu ambalažu, meso konzervisali pasterizacijom ili sterilizacijom kod različitih konačnih temperatura u sredini mesa (+65°C, +70°C, +75°C, +80°C, +85°C, +90°C, +100°C, +115°C, +125°C i +140°C).

Visina temperature i dužina tretmana utiču na promjene važnih sastojaka mesa, u ovom slučaju proteina, što se odražava na tehnološki kvalitet i senzorna svojstva gotovog proizvoda. Autori su pratili promjenu važnih sastojaka mesa puža, koje je tretirano temperaturama između 60°C i 140°C. Tokom toplotnog tretmana je došlo do smanjenja sadržaja proteina (sa 13,74% u sirovim uzorcima do 12,30% kod uzoraka koji su toplotno tretirani na temperaturi do 140°C). Nasuprot tome sadržaj azotnih ekstraktivnih materija u izdvojenom soku je rastao sa povećanjem temperature u sredini komada mesa (0,90% u sirovom mesu do 3,32% u mesu toplotno tretirano na temperaturi od 140°C), što je posljedica gubitka dijela vode iz mesa i ekstrakcije materija rastvorljivih u vodi (slobodne aminokiseline, druga jedinjenja sa azotom, mineralne materije, vitamini rastvorljivi u vodi).

Ključne riječi: meso puževa, toplotna obrada, staklena ambalaža

Uvod

Na Zemlji živi više hiljada vrsta puževa, koji se međusobno razlikuju prema veličini. Kod najsitnijih vrsta puževa veličina stopala se kreće oko 1 mm, a kod najkrupnijih (Giant afrički puž - *Achatina Fulica*) veličinadostiže dužinu stopala čovjeka. Puževi su hrana koju ljudi konzumiraju od praistorijskih vremena. U starom Rimu odabrane vrste puževa su uzgajane sa ciljem povećanja proizvodnje mesa puža (Mašić, 2004; Dragičević i Baltić, 2005). Svoje navike da meso puža koriste u ishrani, Rimljani su širili na osvojene teritorije, zbog čega se konzumiranje mesa puža proširilo na najveći dio Evrope, Afrike i Azije. Te navike su ostale do današnjih dana. Stanovništvo Španije, Francuske, Italije i Grčke meso puža smatra specijalitetom u svojoj ishrani. Španski grad Lleida za svoj simbol koristi ilustraciju puža.

Među ekonomski najznačajnije jestive vrstepuževa ubrajaju se: *Helix aspersa* (Mulier), *Helix pomatia* (Linne), *Helix lucorum* (Linne), *Helix aperta* (Bom) i *Eobania vermiculata* (Mulier). Postoje i neke druge vrste, ali one se prikupljaju ili u malim količinama (*Cantareus apertus* = *Helix aperta*) ili je njihova konzumacija vezana za uski geografski region. Stanovništvo u Evropi i SAD u svojoj ishrani danas najviše koristi *Helix spp.*, i *Achatina spp.*). Potrošnja puževa u Francuskoj se procenjuje na 40 000 tona godišnje. Ukupan uvoz puževa u Francuskoj je 25% svetskog uvoza (Dragičević i Baltić, 2005).

Meso puževa ima specifičan ukus po kojem se razlikuje od mesa drugih životinja. Osim toga, u ono je poznato po niskom sadržajumasti i niskoj energetskej vrijednosti, sa jedne strane i visokom sadržaju mineralnih materija, esencijalnih amino kiselina i esencijalnih masnih kiselina (Dragičević i Baltić, 2005). Smatra se da, zbog visokog sadržaja ω -3 masnih kiselina, meso puževa povoljno utiče na dužinu životnog vijeka i smanjenje broja oboljenih od raka. Sadržaj kalcijuma, magnezijuma, cinka, bakara, mangana, kobalta i joda u mesu puževa je izrazito visok, što je još jedna od preporuka da se meso puža bar povremeno konzumira (Babalola i Akinsoyinu, 2009). Zymantiene i sar. (2008), navodeći rezultate istraživanja različitih autora, smatraju da meso puža ima nutritivnu vrijednost jednaku vrijednosti konvencionalnih vrsta mesa.

Kao i drugi dijelovi južne Evrope, Balkansko poluostrvo je poznato stanište više vrsta puževa. Narodi Balkana vrlo rijetko jedu meso puževa ili ga uopšte ne jedu. Međutim, ukoliko se na adekvatan način organizuje prikupljanje i prerada mesa puževa, ono može biti važan izvozni proizvod u većinibalkanskih zemalja. Razloze zbog čega nije intenzivnije organizovana prerade mase puževa treba tražiti u sljedem: način prikupljanja, nepostojanje organizovanog uzgoja i mreže za prikupljanje ili nedostatak odgovarajućih standarda (Yildirim, 2004). Sirovo ili prerađeno meso puževa (u smznutom obliku) se uglavnom izvozi u evropske zemlje (Francuska, Grčka, Njemačka, Italija i Španija).

Preduzeće STUDEN-PROM iz Zvornika više godina se bavi poslovima na prikupljanju, primarnoj obradi mesa puža i izradi gotovih proizvoda od ove vrste mesa. Pored izrade i pakovanja smrznutih proizvoda, preduzeće je uvelo liniju za izradu toplotno obrađenih proizvoda (sterilisanih proizvoda) (slika 1). Sterilisano meso puževa, pakovano u metalne konzerve, je trajni proizvod, koji je zadržao visoku nutritivnu vrijednost i čije senzorne karakteristike su ostale nepromijenjene (Grujić i sar., 2010 a).

Na tržištu zemalja Evropske unije potošači traže proizvode koji su pakovani u različitoj ambalaži, odnosno traže proizvode koji su pakovani u atraktivnoj i privlačnoj ambalaži, sa jedne strane, i u ambalaži sa kojomogu dobiti dovoljno informacija o proizvodu koji kupuju. Staklena ambalaža u potpunosti zadovoljava navedena očekivanja kupaca. Zbog toga, je u radu odlučeno da se, osim u metalne konzerve, meso puža pakuje u staklene tegle izrađene od stakla koje može

da izdrži temperaturu sterilizacije. Na ovaj način je dobijen novi trajni proizvod koji će preduzeće STUDEN-PROM ponuditi evropskom tržištu.



Slika 1. Detalj sa linije za pakovanje konzervi od mesa puževa

Materijal i metode rada

Materijal korišten u ovom radu je prikupljen na terenima u sjevernom dijelu Bosne i Hercegovine (Posavina, Semberija). Prikupljanje puža (*Helix pomatia*) je obavljeno tokom proljeća. Prikupljeni uzorci su dovezeni u fabriku „Studen-prom“ Zvornik, koja je specijalizovana za preradu mesa puža. Prema standardnoj proceduri, koja se primjenjuje u ovoj fabrici, izvršeno je klanje puževa i primarna obrada mesa. Meso je razvrstano prema veličini kućice puža. U radu je korišteno meso samo dvije veličine puževa (P-12 mm). Nakon inspekcije meso je ohlađeno na temperaturu od 1-4°C. Od ovako obrađenog mesa, uzeto je 10 uzoraka u količini od po 1000 g mesa. Poslije toga, meso je pakovano u plastične vrećice i smržavano na temperaturi od -30°C. Do trenutka ispitivanja meso je čuvano u komori na istoj temperaturi.

Nakon odmrzavanja (+4°C u trajanju 5 sati) meso puževa je, bez dodatka soli i začina, tretirano vlažnom toplotom. Toplotna obrada je trajala različito vrijeme do postizanja temperatura od +65°C, +70°C, +75°C, +80°C, +85°C, +90°C, +100°C, +115°C, +125°C, i +140°C u sredini mesa.

Tokom ispitivanja mesa puževa mjereni su sljedeći parametri:

- parametri mjereni u mesu (sadržaj vode, sadržaj proteina, sadržaj masti, sadržaj pepela, sadržaj kalcijuma, sadržaj fosfora, pH vrijednost, SVV, aktivnost vode)
- parametri mjereni u soku/tečnosti nastalom tokom toplotnog tretmana mesa (ukupne ekstraktivne materije, neproteinske ekstraktivne materije sa azotom, sadržaj pepela, sadržaj fosfora, sadržaj kalcijuma, pH vrijednost, elektroprovodljivost)

Nevedene analize su obavljene na sljedeći način:

Hemijske analize

Sadržaj kalcijuma je rađen u uzorcima toplotno obrađenog mesa puža kompleksometrijskom metodom, a sadržaj fosfora spektrofotometrijski (AOAC, 2005). Za određivanje sadržaja sirovih proteina (AOAC 981.10), masti, pepela, ekstrahovane materije i vode korištene su AOAC metode (AOAC, 2005).

Fizičko-hemijske analize

pH je mjereno potenciometrijski pH-metrom „HANA“ HI 99163 sa kombinovanom elektrodom za meso i tečnost. Sposobnost vezivanja vode (SVV) je određena centrifugiranjem metodom po Jurgei (1981), modifikacija po Trout (1988). Aktivnost vode je mjerena uređajem TESTO 650, Električna provodljivost sa konduktometrom HANA EC 214 (AOAC, 2005).

Rezultati i diskusija

Na slikama 2 i 3 su prikazani uzorci mesa puža, koji su nakon pakovanja u stakloj ambalaži, toplotno obrađeni kod različiti temperatura.



Slika 2. Uzorci mesa puževa toplotno obrađeni u staklenkama

Rezultati dobijeni tokom istraživanja su prikazani grafički (dijagrami 1-4). Sadržaj vode u uzorcima mesa puža prije toplotne obrade je imao prosječnu vrijednost od 79,10%, da bi, na tokom toplotne obrade, došlo do smanjenja sadržaja vode (dijagram 1). Najveće promjene su utvrđene kod: konačne temperature u sredini komada od 70°C (65,40%), 80°C (47,03%) i 115 °C (32,98%). Ovakav tok promjena se može povezati sa procesima koji se odvijaju na proteinima mesa puža.

Denaturacija miofibrilarnih proteina i želiranje kolagena su reakcije koje su veoma važne za određivanje optimalne temperature toplotne obrade mesa, pa time i mesa puževa. Aalhus i sar. (2009) smatraju da meso, zavisnosno od sastava (prije svega odnosa miofibrilarnih i vezivnotkivnih proteina) treba toplotno tretirati kod različitih krajnjih temperatura u sredini komadu mesa. Više vrijednosti krajnjih temperatura u uzorcima mesa utiču na formiranje boljeg ukusa, i niže sočnosti.



Slika 3. Uzorci mesa puževa toplotno obrađeni na temperaturama 75 °C (3), 90 °C (6), 140 °C (10); uzorak 0 je kontrolni uzorak

Povećanje temperature u toku toplotne obrade za rezultat ima značajnu promjenu u strukturi mesa (denaturacija proteina, želiranje kolagena, Maillardova reakcije) i raspodjeli vode u mesu (mijenja se odnos voda/masti) (Cheng i sar., 2008; Okitani i sar., 2009). Velike promene u unutrašnjosti komada goveđeg mesa se dešavaju kod temperatura između 40-60 °C (Bejerholm i sar., 2004). Na ovim temperaturama se odvijaju reakcije denaturacije sarkoplazmatskih proteina, započinje skupljanje miofibrila i skraćivanje sarcomera, te započinju reakcije denaturacije kolagena i mioglobina. Kao posljedica navedenih promjena dolazi do promjene izgleda i drugih senzornih svojstava toplotno obrađenog mesa.

Denaturacija kontraktilnih vlakana u ovom temperaturnom intervalu utiče na povećanje tvrdoće mesa za 3-4 puta (Seideman i sar., 1984). Tvrdoća mesa se na temperaturi između 65-75°C povećava za još 2 puta, što je posljedica skupljanja kolagena. Iznad 75°C dolazi do rastvaranja kolagena, što na kraju rezultira prelaskom kolagena u želatin (Bejerholm i sar., 2004). Kombinacijom navedenih faktora i načina toplotne obrade mesa mogu se postići slični efekti kod različitih vrsta mesa. Do sada je objavljen mali broj radova o uticaju temperature na stanje proteina u mesu puževa (Grujić i sar., 2010 a,b).

Osim promjene hemijske strukture proteina u mesu puževa, tokom toplotne obrade na različitim konačnim temperaturama u sredini komada mesa, dolazi do promjene fizičkih svojstava proteina, kao posljedica toga. Dio izmjenjenih proteina postaje rastvorljiv u vodi i zajedno sa njom izlazi iz mesa tokom obrade. Sadržaj proteina u suvoj materiji mesa puževa prije toplotne obrade je bio 17,57% ili iskazano na ukupnu masu uzorka 13,74% (dijagram 1). Na kraju toplotnog tretmana kod 140 °C, sadržaj proteina je bio 12,08% ili 16,17% u SM. Može se izračunati da je u tom slučaju gubitak proteina bio 1,66% (ili 12,08% u odnosu na ukupni sadržaj proteina).

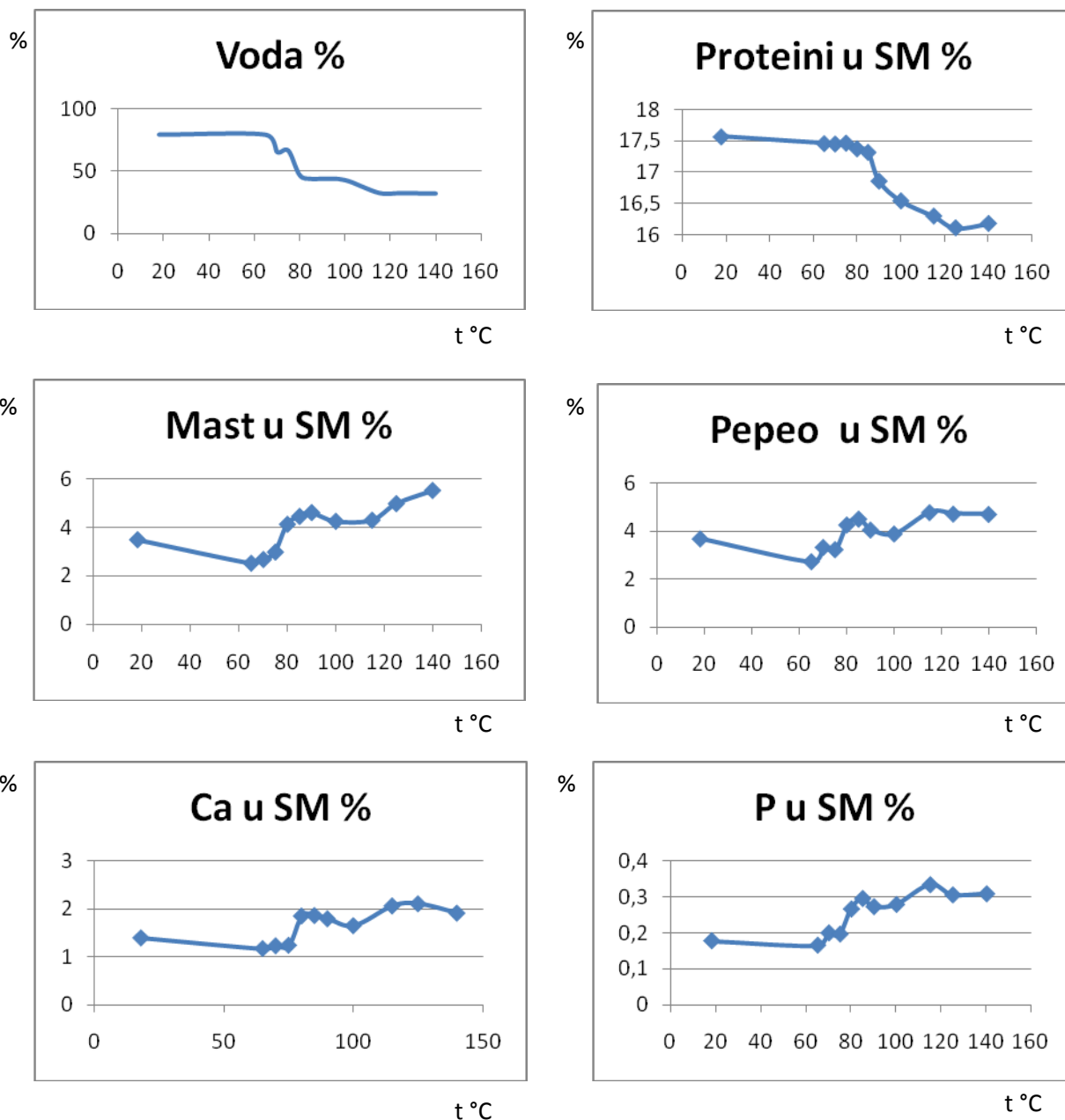
Analizom dobijenih rezultata se može zapaziti da se tokom toplotnog tretmana u mesu puža najintenzivnije promjene proteina dešavaju na temperaturama 65-70°C, oko 80°C i na temperaturama iznad 90°C. To se može objasniti procesima denaturacije koji se dešavaju na miozinu (65-70°C), aktinu (80°C), te kolagenu (temperature iznad 90°C) i procesom hidriranja i želiranja kolagena (temperature iznad 110-115°C).

Toplotna obrada mesa na nižim temperaturama u sredini (60-65°C) utiče na poboljšanje mekoće mesa, kako se ranije smatralo zbog skraćivanja kolagena ili očuvanja aktivnosti enzima na ovim temperaturama (Seideman i sar., 1984). Nedavno objavljeni radovi su pokazali da kod nižih temperatura toplotne obrade dolazi do ireverzibilne disocijacija aktin-miozinskog kompleksa (poboljšanje nježnosti), dok denaturacija aktomiozinskog kompleksa bez disocijacije (smanjenje nježnosti) nastaje kod toplotne obrade na višim temperaturama (80°C) (King i Whyte, 2006).

Zajedno sa vodom iz mesa puža tokom toplotne obrade se gubi diosastojaka rastvorljivih u vodi (mineralne materije, prije svega), što je pokazano kao različit sadržaj pepela, kalcijuma i fosfora u mesu (dijagram 1). Sadržaj pepela se tokom toplotne obrade smanjio sa 2,92% (kontrolni uzorci) na 2,15% (75°C), 2,01% (80°C), te 1,79% (90°C), što je u saglasnosti sa smanjenjem sadržaja vode u uzorcima mesa obrađenim na različitim konačnim temperaturama u sredini uzorka. Ako se ovi podaci izraze na gubitak pepela u odnosu na ukupni sadržaj pepela u svježim (kontrolnim) uzorcima to izgleda ovako: na 75°C –26,37%; na 80°C –31,16% i na 90°C – 38,69%. Udio kalcijuma u mineralnim materijama, koje su izgubljene tokom toplotne obrade, je izgleda, najveći: na 75°C – 25,45%; na 85°C – 25,45% i na 100°C – 35,45%. Gubitak fosfora u ovom slučaju je manji: na 75°C 7,14%; na 80°C – 10,71% i na 90°C – 14,28%.

U toku toplotne obrade, voda, mast, vitamini i minerali se gube iz mesai mijenja se hranljiva vrijednosti mesa (Gerber i sar., 2009). Gubici se mogu smanjiti tako što će se najpre kod visokih temperatura na površini mesa stvoriti pokožica, koja djeluje kao barijera za daljnje denaturisane proteina. Na temperaturama iznad 110°C ubrzava se Maillardova reakcija, koja je bitna za formiranje mirisa, ukusa i boje (Whitfield, 1992). Međutim, toplotna obrada kod visoke relativne vlažnosti vazduha ili u vodi sprečava odvijanje ovih reakcija, što za posledicu ima razrjeđenje prekursora ukusa i mirisa (Bejerholm i Aaslyng, 2004).

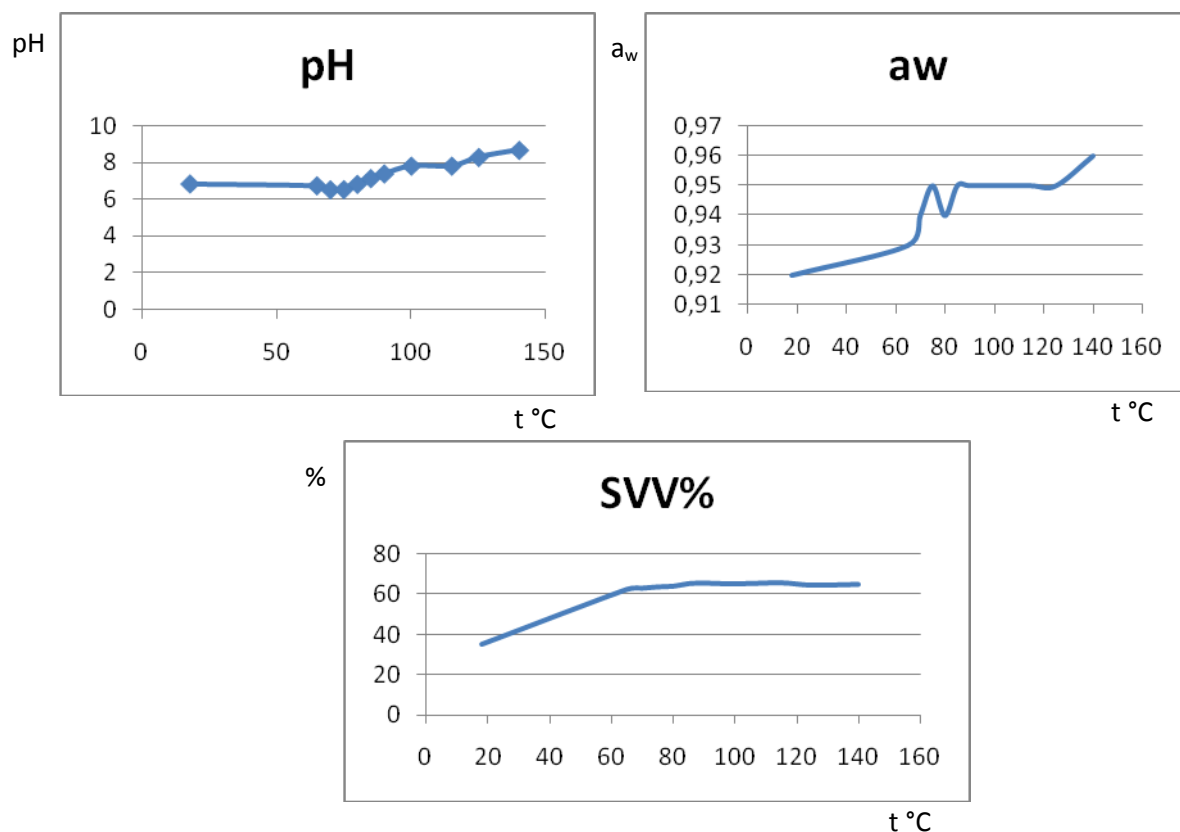
Dijagram 1. Uticaj temperature toplotne obrade na hemijski sastav mesa puževa tokom izrade proizvoda pakovanih u staklenke



Zbog promjene stanja proteina i različite koncentracije rastvorenih materija u vodi došlo je do promjene aktivnosti vode, pH vrijednosti i SVV mesa (dijagram 2), te pH i elektroprovodljivosti u soku otpuštenom tokom toplotne obrade (dijagram 4). Izmjerena pH vrijednost mesa puževa je visoka (6,83 – kontrolni uzorci). Tokom toplotne obrade, u principu je došlo do povećanja pH vrijednosti, što se može objasniti denaturacijom i cijepanjem proteina i oslobađanjem većeg broja naelektranih grupa na lancima proteina (dijagram 2). Tokom toplotne

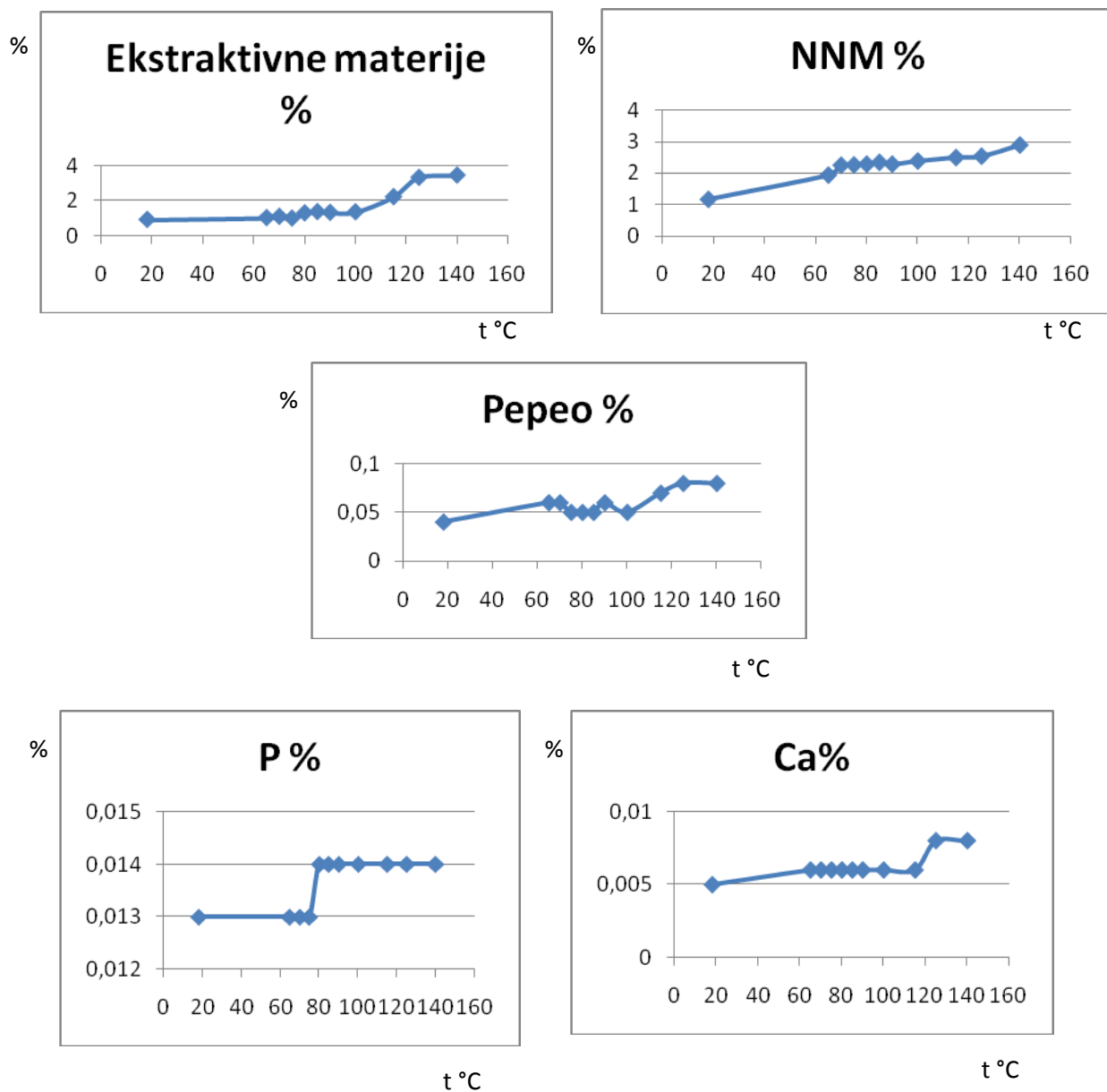
obrade uzoraka je došlo do smanjenja sposobnosti vezanja vode (SVV) (dijagram 2), što je posljedica navedenih promjena na proteinima.

Dijagram 2. Uticaj temperature toplotne obrade na fizička svojstva mesa puževa tokom izrade proizvoda pakovanih u staklenke



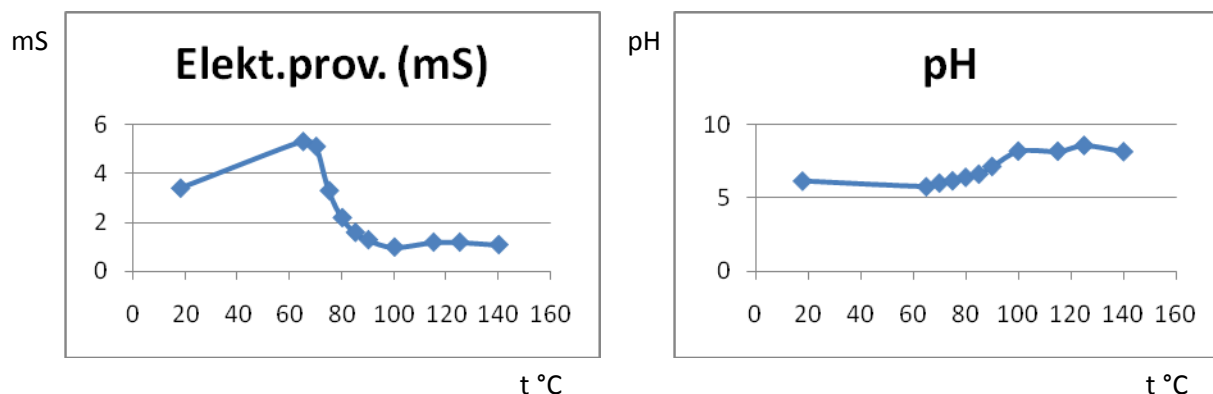
Osim mineralnih materija, tokom toplotne obrade, zajedno sa vodom iz mesa se gube i druge materije rastvorljive u vodi, što potvrđuju rezultati dobijeni mjerenjem sadržaja ukupnih ekstraktivnih materija, azotnih neproteinskih materija (NNM), ukupnog pepela, kalcijuma i forfora u soku izdvojenom iz mesa tokom njegove toplotne obrade pri različitim konačnim temperaturama u sredini komada mesa puževa (dijagram 3). Relativno povećanje sadržaja ekstraktivnih materija u odnosu na kontrolne uzorke bilo je sljedeće: 60°C - 10,89%, 80°C - 29,68%, 115°C - 59,28% i 125°C - 72,89%. Kao interesantne podatke o povećanju sadržaja NNM (%) u izdvojenom soku, do kojih se došlo u radu, treba izdvojiti sljedeće: konačna temperatura u sredini uzorka mesa 65°C -39,17%, 70°C -47,55%, 85°C - 49,57%, 115°C - 52,61% i 140°C - 59,02%. Povećanje sadržaja pepela u izdvojenom soku se kretao od 33% (na 65°C) do 50% (125°C i 140°C), te sadržaja kalcijuma od 16,67% (na 65°C) do 37,50% (na 115°C i 140°C) (dijagram 3).

Dijagram 3. Uticaj temperature toplotne obrade mesa puževa na hemijski sastav soka dobijenog tokom izrade proizvoda pakovanih u staklenke



pH vrijednost u soku izdvojenom tokom toplotne obrade mesa puževa se kretala od 6,02 (70°C) do 8,56 (125°C). Najveća vrijednost elektroprovodljivosti je izmjerena u uzorcima koji su toplotno tretirani na 65°C u sredini uzorka (5,3 mS). Povećanje krajnje temperature je uticalo na smanjenje elektroprovodljivosti, tako da je na temperaturama iznad 100°C došlo do smiženja vrijednosti elektroprovodivosti ispod 1 mS (dijagram 4), što se može objasniti uticajem koncentracije, vrste i veličine čestica koje su ekstrahovane iz mesa i nalaze se u soku.

Dijagram 4. Uticaj temperature toplotne obrade mesa puževa na fizička svojstva soka dobijenog tokom izrade proizvoda pakovanih u staklenke



Toplotna obrada mesa na različitim krajnjim temperaturama utiče na prihvatljivost mesa. U nedavno objavljenom radu Aalhus i sar. (2007) pišu da je govedina postigla optimalnu vrijednost nježnosti i sočnosti na nižim krajnjim temperaturama u sredini komada (63°C). Nasuprot tome, ukus i unutrašnji presjek su najbolje ocijenjeni u uzorcima toplotno obrađenim kod krajnje temperature u centru od 71°C. Slične rezultate je objavilo više autora (Luchak i sar., 1998; Obuz i sar., 2004), koji smatraju da su ove promjene vjerovatno posljedica uticaja toplote na denaturaciju proteina (niske temperature) i na povećanje isparljivosti aromatskih materija (visoke temperature). Postupci sa mesom prije toplotne obrade i način toplotne obrade utiču na promjenu izgleda, nježnosti, sočnosti, ukusa i hranljive vrijednosti mesa. Senzorna ocjena i ispitivanje održivosti toplotno obrađenog mesa puževa biće predmet nastavka ovih istraživanja.

Zaključak

Analizom dobijenih rezultata se može zaključiti da se tokom toplotnog tretmana u mesu puža najintenzivnije promjene proteina dešavaju na temperaturama oko 70°C, oko 80°C i na temperaturama iznad 110°, što su nešto više od temperatura koje su zabilježene kod toplotne obrade drugih vrsta mesa (mesa goveda i svinja). Kao posljedica promjene proteina u mesu puževa dolazi do otpuštanja vode i sa njom dijela rastvorenih materija (mineralne materije, azotne neproteinske komponente, vitamini itd).

„Posebno dugujemo zahvalnost Ministarstvu nauke i tehnologije Republike Srpske koje je dijelom finansiralo ovaj projekat“.

Literatura

- A.O.A.C.: Association of Official Analytical Chemists, Official methods of Analysis, 17th Edition, 1990., Washington D.C
- Aalhus J., M Juárez, N Aldai, B Uttaro, M Dugan. Meat preparation and eating quality, The 55th International Congress of Meat Science and Technology (ICoMST), Copenhagen, Denmark, 2009., 16-21 August 2009, pp. 1058-1062
- Aalhus, J. L., Uttaro, B., Gibson, L. L., Larsen, I. L., & Parslow, J. Beef roasting II: The influence of roast weight and endpoint temperature on objective and subjective quality. Annual meeting of Canadian Meat Science Association (CMSA). Vancouver, BC, Canada, 2007.
- Adeola A.J., Adeyemo A.I., Ogunjobi J.A., Aleye S.E., Adelakun K.M.: Effects of natural and concentrate diets on proximate composition and sensory properties of Giant land snail meat, Journal of Applied sciences in Environmental sanitation, 2010, Vol.5, pp. 175-179
- Babalola, O.O., Akinsoyinu, A.O.: Proximate Composition and Mineral Profile of Snail Meat from Different Breeds of Land Snail in Nigeria, Pakistan Journal of Nutrition, 2009, Vol. 8, No.12, pp. 1842-1844,
- Bejerholm, C., & Aaslyng, M. D. Cooking of meat. In: Jensen, W. K., Devine, C., & Dikeman, M. Encyclopedia of meat sciences (pp. 343-349). Amsterdam, London: Elsevier Academic Press., 2004.
- Bejerholm, C., & Aaslyng, M. D. The influence of cooking technique and core temperature on results of a sensory analysis of pork - Depending on the raw meat quality. Food Quality and Preference, 2004, 15(1), 19-30.
- Cheng, Q., & Sun, D. W. Factors affecting the water holding capacity of red meat products: A review of recent research advances. Critical reviews in food science and nutrition, 2008, 48(2), 137-159.
- Dragičević O., Baltić Ž. M. : Meso puževa - značaj i potrošnja, Veterinarski glasnik, 2005, Vol. 59, No. 3-4, pp. 463-474
- Gerber, N., Scheeder, M. R. L., & Wenk, C. The influence of cooking and fat trimming on the actual nutrient intake from meat. Meat Science, 2009, 81(1), 148-154.
- Grujić R., Sando D., Vujadinović D., Novaković B.: New food products from canned snail meat, časopis: Radovi poljoprivredno-prehrambenog fakulteta Univerziteta u Sarajevu, 2010a
- Grujić R., Sando D., Vujadinović D., Novaković B.: Novi prehrambeni proizvodi od konzervisanog mesa puža, XXI Naučno-stručna konferencija poljoprivrede i prehrambene industrije, Neum sep/okt 2010, Zbornik radova, 2010b
- ISO (1985): Sensory analysis -- Methodology -- Flavour profile methods, ISO 6564/1985
- Kazemi S., Ngadi O.M., Gariepy C.: Protein Denaturation in Pork Longissimus Muscle of Different Quality Groups, Food Bioprocess Technol, DIO 10.1007/s11947-009-0201-3, <http://resources.metapress.com/pdf-preview.axd?code=8436hr8r9k434n07&size=largest> 2009
- King, N. J., & Whyte, R. Does it look cooked? A review of factors that influence meat color. Journal of Food Science, 2006, 71(4), R31-R40.
- Luchak, G. L., Miller, R. K., Belk, K. E., Hale, D. S., Michaelsen, S. A., Johnson, D. D., West, R. L., Leak, F. W., Cross, H. R., & Savell, J. W. Determination of sensory, chemical and cooking characteristics of retail beef cuts differing in intramuscular and external fat. Meat Science, 1998, 50(1), 55-72.
- Mašić M.: Snails meat in human consumption, Meso, (2004), Vol. VI, No.3, pp. 53-57

- Obuz, E., Dikeman, M. E., Grobbel, J. P., Stephens, J. W., & Loughin, T. M. Beef longissimus lumborum, biceps femoris, and deep pectoralis Warner-Bratzler shear force is affected differently by endpoint temperature, cooking method, and USDA quality grade. *Meat Science*, 2004, 68(2), 243-248.
- Okitani, A., Ichinose, N., Itoh, J., Tsuji, Y., Oneda, Y., Hatae, K., Migita, K., & Matsuishi, M. Liberation of actin from actomyosin in meats heated to 65 °C. *Meat Science*, 2009, 81(3), 446-450.
- Petrović Lj., Grujić R., Petrović M.: Definition of the Optimal Freezing Rate - 2. Investigation of the Physico Properties of Beef M. longissimus dorsi Frozen at Different Freezing Rates, *Meat Science*, 1993, Vol.33, pp.319-331
- Seideman, S. C., & Durland, P. R. The effect of cookery on muscle proteins and meat palatability: A review. *Journal of Food Quality*, 1984, 6(4), 291-314.
- Whitfield, F. B. Volatiles from interactions of Maillard reactions and lipids. *Food Science and Nutrition*, 1992, 31, 1-58.
- Yildirim ZM., Kebapci U., Gumus AB.: Edible Snails (Terrestrial) of Turkey, *Turk. J.Zool*, 2004, Vol.28, pp.329-335
- Zymantiene J. I sar.: Selected features of vineyard snails shell, their movement and physico-chemical composition of foot meat, *Biotechnol & Biotechnol.Eq.* (2006), Vol. 20, No.1, pp. 82-87
- Zymantiene J., Jukna V., Jukna C., Zecvyte R., Oberauskas V.: Comparison of meat quality characteristics between commercial pigs and snails, *Polish Journal of Food and Nutrition Science*, (2005), Vol.58, No. 1, pp. 23-26
- Trout, G. R. (1988). Techniques for measuring water-binding capacity in muscle foods - a review of methodology. *Meat Science*, 23, 235-252.



WATER COOLING IN THE NATURAL DRIFT COOLING TOWER

HLADJENJE VODE U RASHLADNOM TORNJU SA PRIRODNIM SRUJANJEM VAZDUHA

Dušan Golubović¹, Dušica Golubović²

¹Faculty of Mechanical Engineering, University of East Sarajevo

²BeoHAMEX doo, Belgrade

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Mašinski fakultet

²BeoHAMEX doo, Beograd

dusan.golubovic54@gmail.com; golubovicd@open.telekom.rs;

Abstract

Water cooling in the natural drift cooling tower is presented in the paper. The main technological data were defined for the cooling tower of the 300 MW thermal power plant. Thermal and aerodynamic calculations were presented. The basic construction characteristics of silhouette of the cooling tower with film-drop filling were determined. Mechanical and concrete technical description were presented. The computer drawing of cooling tower's silhouette is showed. Water cooling curve of cold water temperature was determined as a function of wet bulb temperature.

Key words: water cooling, natural cooling tower, filling

Izvod

U radu je analizirano hlađenje vode u rashladnom tornju sa prirodnim strujanjem vazduha. Dati su osnovni tehnološki podaci za primer rashladnog tornja termoelektrane snage 300 MW. Prikazane su osnove termičkog i aerodinamičkog proračuna. Uzimajući u obzir karakteristike ispuna filmsko-kapljičastog tipa određene su osnovne gabaritne dimenzije siluete tornja. Prikazan je tehnički opis mašinskog i građevinskog dela tornja. Dat je kompjuterski crtež siluete tornja. Data je radna kriva temperature hladne vode od temperature vlažnog termometra vazduha.

Ključne riječi: hlađenje vode, rashladni toranj, prirodno strujanje, ispuna

1. INTRODUCTION

Water cooling in the cooling system of power plants is usually done by applying hyperbolic cooling towers with natural airflow. In order to achieve the required air flow, the height of the tower is increasing. For thermal power plants of 300 MW or more, the height of towers is over 100 m, and they are complex buildings. Shell of the tower is usually concrete, and shell thickness at the top of the tower is usually 15 - 20 cm. Hyperbolic silhouettes are constructing at high altitudes and they are very complex, performing slowly.

During exploitation of the tower in the winter, the concrete shell placing at high altitude is exposed to large temperature gradients and the wind gusts, and therefore the conditions for operation of the tower are not adequate and there are dishomogeneity possibilities of concrete shell.

Installing of modern technological equipment of cooling towers and achieving equitable distribution of water and air flow can significantly improve water cooling, and therefore the possibility of reducing the height of the tower is achieving.

We analyzed the block of 300 MW, scheduled to build the second phase of the power plant. Defining the design parameters, the values defined in the first phase are analyzed critically.

2. BASIC TECHNOLOGICAL DATA

Defining technological project values, the following facts are used [3,7,8]:

- The situation of micro location of cooling tower,
- The drawing of connecting pipes,
- The graphical display of wind rose based on measurements during the past 10 years,
- The temperature of dry and wet bulb air according to the meteorological station during the past 10 years (annual hours) and monthly report for warmest months of July and August,
- The total amount of sediments in the air around the tower (mg/m^3), (organic matter, soot, smoke, insoluble matter and others.)
- The quality of precipitation around the cooling tower (quantity and pH value),
- The level of seismicity of location is 8 MCS.

Basic data of the quality of cooling water (average values):

- Total hardness, 12 ° dH,
- Carbonate hardness, 7 ° dH,
- pH value, 8.8.

Basic data of the quality of additional water (average values):

- Total hardness, 5 ° dH,
- Carbonate hardness, 3 ° dH,
- pH value, 10.8.

Basic project data are:

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Cooling water flow• The pressure of cooling water at the height of the pool edge• Cold water temperature• Cooling range• Wet bulb temperature• Cold water temperature interval• Barometric pressure• Wind speed at the height of 10 m above the ground• Connecting pipeline | $q_{vw} = 37050 \text{ m}^3/\text{h},$
$p = 1.04 \text{ bar},$
$t_{w2} = 33 \text{ }^\circ\text{C},$
$\Delta t = 9.4 \text{ }^\circ\text{C},$
$t_{WB} = 25 \text{ }^\circ\text{C},$
$t_{\max} / t_{\min} = 36 / 12 \text{ }^\circ\text{C}$
$p_b = 0.983 \text{ bar},$
$v = 2 \text{ m / s},$
DN 1800 mm. . |
|---|--|

3. THERMAL CALCULATIONS

Heat transfer in the cooling tower consists both of heat transfer by convection and heat transfer by evaporation of water into moist air. The main equations describing the process of heat and mass transfer in the cooling tower are [1, 2] :

The equation of heat and mass transfer:

$$q_{mv} dh_v = \beta_{xv} (h_{vs} - h_v) dv \quad (1)$$

Heat balance equation:

$$q_{mv} dh_v = q_{mw} dh_w \quad (2)$$

Combining (1) and (2), the main Merkel equation is given [1, 2, 6]:

$$\int_{t_{w2}}^{t_{w1}} \frac{c_{pw} dt_w}{h_{vs} - h_v} = \frac{\beta_{xv} \cdot V}{q_{mw}} \quad (3)$$

Characteristic of the filling is expressed in the form of Merkel's number:

$$\frac{\beta_{xv} \cdot V}{q_{mw}} = A \lambda^n \cdot h_p \quad (4)$$

A and n are the coefficients obtained experimentally.

4. AERODYNAMIC CALCULATIONS

In natural cooling towers the air flow depends on height of tower and the density difference between ambient air and warmer air in the tower (buoyancy effect).

The basic equation for the buoyancy of air is:

$$\Delta p_u = h_{uz} \cdot g (\rho_{v1} - \rho_{v2}) \quad (5)$$

where :

- Δp is pressure of buoyancy force, Pa,
- h_{uz} is effective height of the tower to lift, m,
- $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ is gravity,
- ρ_{v1} is density of ambient air, kg/m^3 ,
- ρ_{v2} is the mean air density at the exit of the filling, kg/m^3 .

The total drop pressure on air side is determined from the equation:

$$\Delta p_v = \xi_t \cdot \frac{\overline{v_p}^2}{2} \cdot \overline{\rho_p} \quad (6)$$

where:

- ξ_t is overall coefficient of drop pressure in the tower reduced to an average speed of air through the filling,
- $\overline{v_p}$ is average velocity of air through the filling, m / s,
- $\overline{\rho_p} = \frac{\rho_{v1} + \rho_{v2}}{2}$ is mean air density, kg/m³.

Coefficient ξ_t is determined experimentally or as a sum of local drop pressure coefficients reduced to the average speed of air through the filling:

$$\xi_t = \sum \xi_i$$

The mean velocity of air through the filling ($\overline{v_p}$) is determined by the expression:

$$\overline{v_p} = \frac{q_{mw}}{A \cdot \rho_p} \quad (7)$$

where:

- q_{mv} is mass air flow, kg / s,
- A is the cross-section at the level of tower's filling, m².

Taking the relations for the air number

$$\lambda = \frac{q_{mv}}{q_{mw}} \quad (8)$$

and the relations for the density of rain

$$q = \frac{q_{mw}}{A}, \text{ kg/m}^2\text{s} \quad (9)$$

where q_{mw} is mass air flow, kg/s,

it is possible to equate the equations (5) and (6) and rearrange them. As the result, the next expression is obtained:

$$h_{uz} = (\lambda q)^2 \frac{\xi_t}{g(\rho_{v1}^2 - \rho_{v2}^2)} \quad (10)$$

The total height of the tower [2] is

$$h_t = h_{uz} + h_u + 0.5h_p$$

where:

- h_u is the height of wet air holes, m,
- h_p is the height of filling, m.

5. BASIC TOWER SIZES

Based on technological and design parameters and selected plastic filling with film-drop flow of water [4, 5], the main tower sizes (Fig.1), the overall height (h_t), the cross-section A and the height inlet h_u were determined.

By increasing the number of air (λ), the required height of filling (h_p) reduces, but t_{v2} temperature at the exit of the filling decreases too, and ρ_{v2} increases, which affects on tower height h_t . It is obvious that the best choice of coefficient λ is done using techno - economic analysis.

By increasing the rain density (q), the cross-section at the level of tower's filling reduces, but the coefficient ξ_t increases, and the total height h_t . The selection of parameter q and the diameter of the tower at the level of the filling, it is necessary to execute by techno - economic analysis too.

The basic dimension of the tower is the inlet height of the filling (h_u). By increasing h_u , the coefficients h_t and h_{uz} decreases, and according to the relation (11), h_t increases. The increasing of h_u affects increasing height input of the water into the tower (pumping height), which increasing the investment in circulation pumps and own consumption, so this is the case where the technical-economic analysis is also performed.

Analysing completed objects, relationship is determined [2]:

$$0.42 \leq \frac{4h_u}{D_p} \leq 0.48$$

where D_p is the diameter of the tower at the level of filling.

Certainly, the techno-economic analysis is performing complexly, not individually. Criterium function for optimization is usually the price of electricity.

5.1 Cooling tower silhouette

For given project data based on the thermal and aerodynamic calculations, cooling tower has the silhouette with following basic dimensions (Fig.1):

- | | |
|--------------------------------------|----------------------------|
| • Overall height of the tower | $h_t = 108 \text{ m,}$ |
| • Base diameter | $D_{oo} = 68.2 \text{ m,}$ |
| • Inlet height | $h_u = 6.5 \text{ m,}$ |
| • Filling height | $h_p = 1.5 \text{ m,}$ |
| • Diameter at the top of the filling | $D_p = 63.5 \text{ m,}$ |
| • Exit diameter | $D_1 = 40 \text{ m,}$ |
| • Throat diameter | $D_0 = 36 \text{ m,}$ |
| • Throat height level | $h_1 = 83 \text{ m,}$ |
| • Climbing angle | $\alpha = 73.67^\circ,$ |
| • Output angle | $\beta = 8.64^\circ,$ |

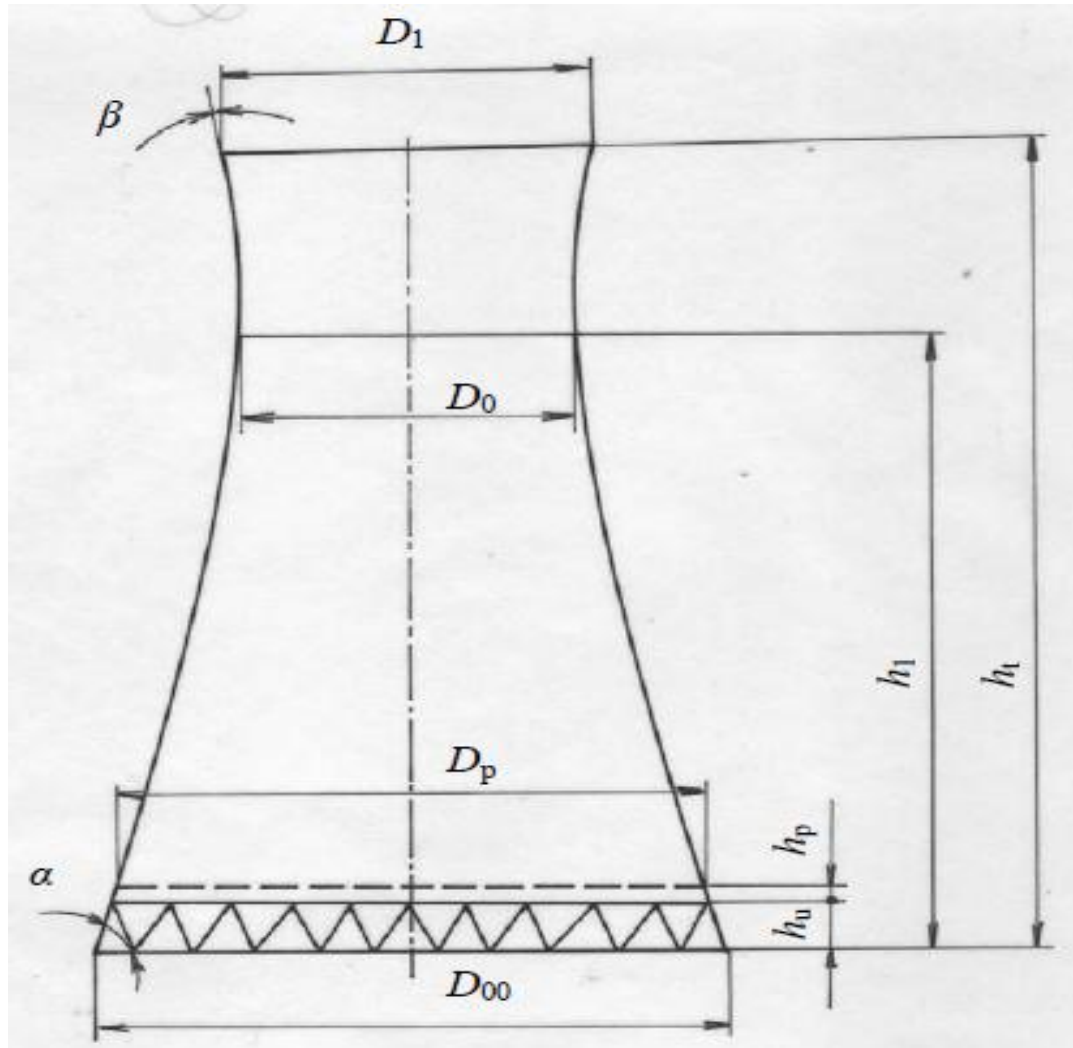


Fig.1

All diameters are related to the internal contour of the tower shell. The equation which describe the section of hyperbolic shell and the vertical plane at the coordinate system, which begin in the center of the tower's throat, with z axis (vertical) and x axis (horizontal) is given by:

$$\left(\frac{x}{18}\right)^2 - \left(\frac{z}{51.616}\right)^2 = 1.$$

6. TECHNICAL DESCRIPTION OF THE TOWER

6.1 The construction part

The structure consists of outer and inner parts. The outer part is concrete shell with rotational hyperbolic shape. Wall thickness is from 37 cm at the bottom to 16 cm at the top of the shell (Fig.2). The shell of the tower rests on the obliquely pillars (40 × 40 cm) funded on a ring of reinforced - concrete beam with height of 2.0 m, which relies on "Franki " piles.

The inner part is reinforced - concrete structure with the shape of the grill, which serves to the reliance of internal structures and equipment such as central and vertical shaft, channels for water distribution, package filling and eliminator. The nodal points of the grill are the pillars, through which all the load inside is transferred to the foundation.

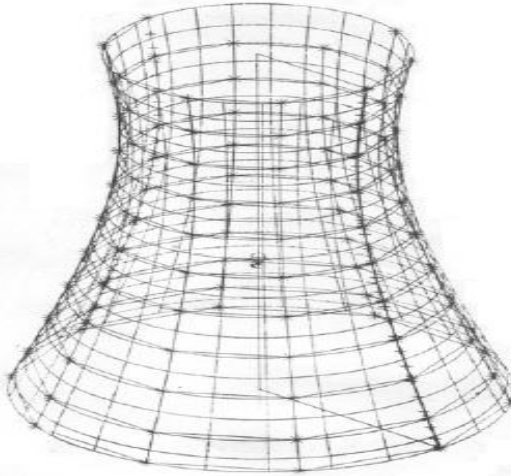


Fig.2

6.2 The mechanic-technological part

Filling

Vacuum packed sheets of polypropylene [4] with the height of grooves of 16 mm, and the thickness plate of 0.5 mm were selected. The plates are connected into the boxes of 1.5 m height supported on steel galvanized mesh.

Droplet Eliminators

The packages of drop eliminator are the plastic PVC sheets, with thickness of 0.5 mm, height of groove of 25 mm and total height of 130 mm. They are set above the water distribution system and free supported on steel galvanized mesh.

System of water supply and distribution

Water cooling is fed into the tower via two independent pipelines of DN 1800 mm in central water tower which height is 11.5 m and cross section is 4×4 m. Water tower is vertically divided into two equal parts, so the water supply in both halves of the cooling tower is independent.

Water is divorcing to the 4 radial concrete channels with width of 1.5 m. Water distribution from the channels is done by the pipes DN 250, 200 and 150 mm. There are the gravity water nozzles of DN 25 mm on the pipes.

7. COOLING CURVE

The performance of the tower (cooling curve) has showed in the diagram (Fig.3), where cold water temperature has given as a function of air temperature of dry thermometer (t_{vs}) and relative humidity φ (%). The curve is valid for a nominal power blocks of 300 MW. Other dependences of tower's parameters (cooling curves) are provided when designing cooling towers, according to CTI or DIN standards.

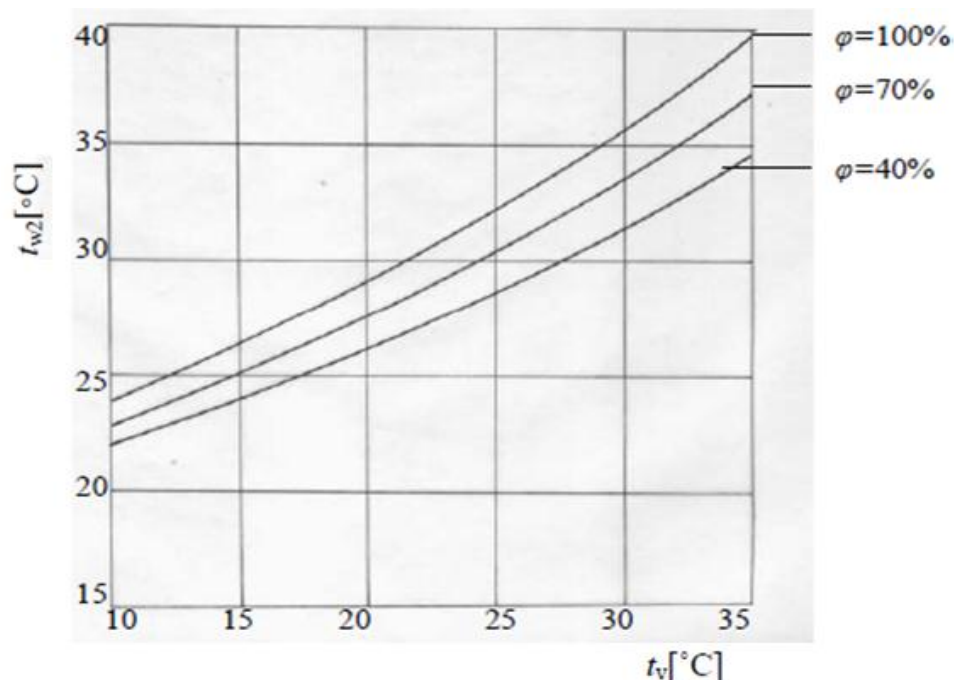


Fig.3

8. CONCLUSION

In determining the dimensions of hiperbolic cooling towers, it is necessary to perform a comprehensive analysis of effective parameters, primarily air number λ , rain density q and height inlet h_u . Basic overall dimensions and cooling curve of the tower are given for the block of 300 MW. Applying modern equipment (filling, nozzle, eliminator) it is possible to reduce the overall height of the tower.

9. LIST OF SYMBOLS

c_{pw} - specific heat capacity of the water, J/kgK,
 h_v - enthalpy of air, J/kg
 h_{vs} - enthalpy of saturated air, J/kg
 h_w - enthalpy of water, J/kg
 q_{mv} - mass air flow, kg/s,
 q_{mw} - mass flow, kg/s,
 t_v - temperature, °C
 t_{w1}/t_{w2} - water temperature at the entrance/exit, °C
 V - volume of fill, m³,
 β_{xv} - heat and mass transfer coefficient, W/ (m²K)
 q - density of rain, kg/m²s.

10. REFERENCES

- [1] * * * Cooling Tower Performance Curves, Cooling Tower Institute, Houston, 1967
- [2] Farforovskij, B. S. , Farforovskij, V. B. : *Ohladiteli Cirkulacionoj Water Teplovih Elektrostanacij*, Energy, Leningrad, 1972.
- [3] Golubovic, D., Popovic, A., Hadziomerovic, F. : *A Study of Cooling Tower Ugljevik II Power Plant*, Energoinvest, Sarajevo, 1986.
- [4] Golubovic, D. : *Film - Drop Type of Wet Cooling Towers*, Federal Intellectual Property Office, Belgrade, 2000.
- [5] Golubovic, D. : *Dimensioning of Fillings in The Counterflow Cooling Towers*, 34th HVAC&R Congres, Belgrade, 2003, pp323-328.
- [6] Zemanek, J. *Heat and Mass Transfer in Cooling Tower Packings*, National Research Institute for Machine Design, Praha, 1989.
- [7] Golubovic, Dusan, Golubovic Dusica. : *Hyperbolic Cooling Tower's Fillings, The International Conference Mechanical Engineering in XXI Century*, Nis, Serbia, 2010, pp 55-59.
- [8] Golubovic Dusica, Golubovic Dusan, : *Water Cooling Efficiency In Power Plant Hyperbolic Cooling Tower*, Second Regional Conference Industrial Energy And Enviromental Protection In Southeastern European Countries- IIEP'10, Zlatibor, Serbia, 2010.



THE LIPOPHILICITY EFFECT ON ANTIFUNGAL ACTIVITY OF SOME BENZOXAZOLE DERIVATIVES

UTICAJ LIPOFILNOSTI NA ANTIFUNGALNU AKTIVNOST NEKIH DERIVATA BENZOKSAZOLA

Sanja O. Podunavac-Kuzmanović¹, Sonja D. Velimirović²

¹Faculty of Technology, 21000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1, Serbia

²Primary School "Jovan Popović", 21000 Novi Sad, Ravanička 2, Serbia

¹Tehnološki fakultet, 21000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1, Srbija

²Osnovna škola "Jovan Popović", 21000 Novi Sad, Ravanička 2, Srbija

sanya@uns.ac.rs; sonja.kasija@hotmail.com;

Abstract

In the present work, a quantitative relationship between the lipophilicity and antifungal activity of some benzoxazole derivatives against Candida albicans was investigated by using QSAR (quantitative structure-activity relationship) analyses. The lipophilicity parameters of the studied compounds were measured by theoretical calculation (ACDlogP). The correlations between the minimal inhibitory concentration ($\log I/c_{MIC}$) and lipophilicity descriptors were investigated. The best QSAR model predicting the antifungal activity of the investigated series of benzoxazole was developed. The results are discussed on the basis of statistical data. High agreement between theoretical and experimental inhibitory values was obtained. The results of this study indicate that the lipophilicity parameter has a significant effect on antifungal activity of this class of compounds, which can be very useful in the design of new biologically active molecules.

Key words: benzoxazole, antifungal activity, lipophilicity, QSAR.

Izvod

Primenom QSAR (quantitative structure-activity relationship) analize, u ovom radu ispitana je kvantitativna zavisnost između lipofilnosti i antifungalne aktivnosti nekih derivata benzoksazola prema Candida albicans. Deskriptori lipofilnosti za ispitivana jedinjenja dobijeni su računskim putem (ACDlogP). Ispitane su zavisnosti između minimalne inhibitorne koncentracije ($\log I/c_{MIC}$) i deskriptora lipofilnosti. Dobijen je QSAR model za predviđanje antifungalne aktivnosti ispitivane serije benzoksazola. Rezultati su pro diskutovani na osnovu statističkih parametara. Dobijeno je veoma dobro slaganje između eksperimentalnih i teoretski dobijenih podataka za inhibitornu aktivnost. Rezultati ovih ispitivanja ukazuju na to da parametar lipofilnosti ima značajan uticaj na antifungalnu aktivnost ove klase jedinjenja i da može biti veoma koristan pri dizajniranju novih biološki aktivnih molekula.

Ključne riječi: benzoksazol, antifungalna aktivnost, lipofilnost, QSAR.

Introduction

Benzoxazole and its derivatives have a long history as antimicrobial agents. Several thousands of benzoxazole analogs have been synthesized and screened for pharmacological activity. They are of wide interest because of their diverse biological activity and clinical applications. These heterocycle systems have different activities as they can act as bacteriostats or bactericides, as well as fungicides and they are present in numerous antiparasitic, antitumoral and antiviral drugs [1-4].

The conception that there exists a close relationship between bulk properties of compounds and the molecular structure of those compounds is quite rooted in chemistry. This idea allows one to provide a clear connection between the macroscopic and the microscopic properties of matter, and thus has been firmly established as one of the central foundations of chemistry. Therefore, it is the basic tenet of chemistry to attempt to identify these assumed relationships between molecular structure and physico-chemical properties and then to quantify them.

In last years, the use of QSAR to predict the biological effects of various organic molecules has increased [5-10]. QSAR approaches including multivariate data analysis in combination with statistical design have become extensively used. This method represents an attempt to correlate biological activities of compounds with structural or molecular descriptors including physicochemical, electronic, geometrical, topological or thermodynamic parameters. Progress in the use of QSAR methods has shown the importance of the hydrophobic or lipophilic nature of biologically active molecules. The lipophilicity modifies the penetration of bioactive molecules through the apolar cell membranes. This property is usually characterized by partition coefficient ($\log P$), which is essentially determined from distribution studies of the compound between an immiscible polar and non-polar solvent pair [11-15]. By knowing exact values for this parameter, it is possible to predict the inhibitory activity of a drug.

In view of above and in continuation of our studies on QSAR analyses, the aim of the present paper was to investigate the quantitative effect of lipophilicity on antifungal activity of some benzoxazole derivatives against *Candida albicans*. The central object of this study was to select the best mathematical model which correlate the inhibitory activity of this class of molecules with lipophilicity descriptor.

Experimental

The structures of the benzoxazoles investigated in this study are presented in Table 1. The results of antifungal activity against *Candida albicans* for all the benzoxazole derivatives were taken from the literature [16]. Minimum inhibitory concentration (MIC) of tested benzoxazoles is defined as the lowest concentration of the compound at which no growth of the strain. The negative logarithms of molar MICs ($\log 1/c_{\text{MIC}}$) were determined and used for further calculations.

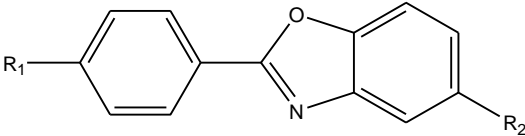
Molecular Modeling and $\log P$ Calculations

Molecular modeling studies were performed by using CS Chem-Office Software version 7.0 (Cambridge software) running on a P-III processor [17]. The lowest energy structure was used for each molecule to calculate lipophilicity parameters [18]. (Table 2).

Statistical Methods

The complete regression analysis was carried out by PASS 2005, GESS 2006, NCSS Statistical Softwares [19].

Table 1. The structures of the compounds studied

			
Compound	R ₁	R ₂	
1	H	H	
2	C(CH ₃) ₃	H	
3	NH ₂	H	
4	NHCH ₃	H	
5	C ₂ H ₅	Cl	
6	NHCOCH ₃	Cl	
7	NH CH ₃	Cl	
8	Cl	Cl	
9	NO ₂	Cl	
10	C ₂ H ₅	NH ₂	
11	F	NH ₂	
12	N(CH ₃) ₂	CH ₃	
13	CH ₃	CH ₃	
14	C ₂ H ₅	CH ₃	
15	OCH ₃	CH ₃	
16	F	CH ₃	
17	NHCOCH ₃	CH ₃	
18	NHCH ₃	CH ₃	
19	N(CH ₃) ₂	CH ₃	

Results and Discussion

The results of antifungal studies of 19 benzoxazole derivatives against *Candida albicans* are summarized in Table 2.

In this study, the log₁/c_{MIC} values were correlated against log_P parameters. The lipophilicity parameters are linearly related to the inhibitory activity (MICs) (Eq. 1).

$$\log_1/c_{\text{MIC}} = 0.1589\log P + 3.4559; \quad r = 0.9666; \quad s = 0.0109 \quad [1]$$

It is well known that there are three important components in any QSAR study: development of models, validation of models and utility of developed models. Validation is a

crucial aspect of any QSAR analysis. The statistical quality of the resulting model, as depicted in Eq. 1, is determined by correlation coefficient (r) and standard error of estimation (s).

Table 2. Data of the lipophilicity parameters used in this study and the experimental and predicted values of $\log 1/c_{MIC}$

Compound	Lipophilicity	Antifungal activity		
	ACDlogP	$\log 1/c_{MIC}$ exper.	$\log 1/c_{MIC}$ predict.	Residuals
1	2.8512	3.892	3.909	-0.017
2	3.4523	4.001	4.003	-0.002
3	2.9514	3.924	3.924	0.000
4	3.1415	3.952	3.955	-0.003
5	3.4061	4.013	3.996	0.017
6	3.7662	4.059	4.053	-0.007
7	3.4861	4.015	4.010	0.005
8	3.4901	4.024	4.009	0.015
9	3.7455	4.04	4.050	-0.011
10	3.1818	3.979	3.960	0.019
11	3.1813	3.96	3.960	0.000
12	3.5222	4.005	4.014	0.009
13	3.1318	3.95	3.953	-0.003
14	3.2719	3.977	3.976	0.001
15	3.3917	3.98	3.995	-0.015
16	3.1714	3.958	3.960	-0.002
17	3.6619	4.027	4.038	-0.011
18	3.1818	3.979	3.960	0.019
19	3.4222	4.004	3.999	0.005

But, the only way to estimate the true predictive power of a model is to test its ability to predict accurately the inhibitory activities of compounds.

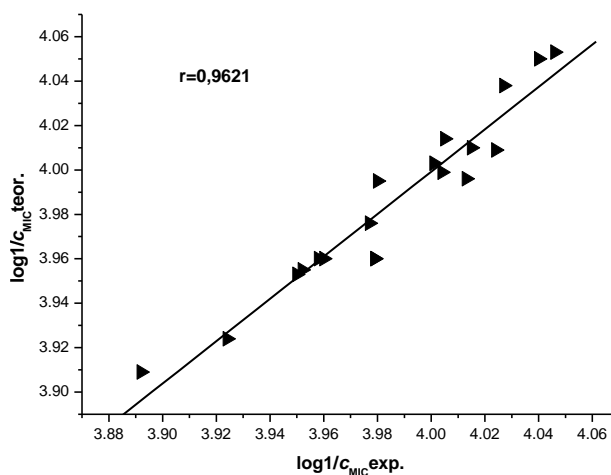


Figure 1. Plot of predicted versus experimentally observed antifungal activity against Candida albicans

In order to verificate the predictive power of the developed model, predicted $\log 1/c_{MIC}$ values of benzoxazole investigated were calculated by using model (1) and compared with the experimental values (Table 2). The data presented in Table 2 show that the observed and the estimated activities are very close to each other. Further, figure 1 shows the plot of linear regression of predicted versus experimental values of the antifungal activity of benzoxazoles investigated.

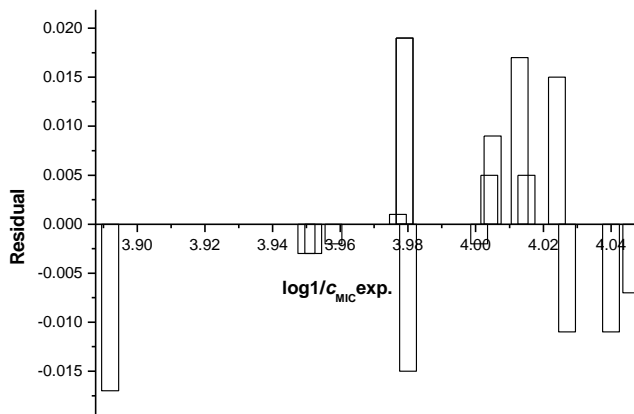


Figure 2. Plot of the residual values against the experimentally observed $\log 1/c_{MIC}$ values

All the presented results suggest dependence of the lipophilicity parameters on antifungal behaviour of benzoxazoles investigated. By knowing exact values of these parameters, we can accurately predict inhibitory activity.

To investigate the existence of a systematic error in developing the QSAR models, the residuals of predicted values of the inhibitory activity were plotted against the experimental values, as shown in Figure 2. The propagation of the residuals on both sides of zero indicates that no systemic error exists, as suggested by Jalali-Heravi and Kyani [20]. It indicates that these models can be successfully applied to predict the antifungal activity of this class of molecules.

Conclusions

QSAR analysis was performed to estimate the quantitative effect of the lipophilicity parameter, $\log P$, of the different substituted benzoxazoles on their antifungal activity against *Candida albicans*. $\log P$ values were calculated for each molecule, and high-quality mathematical model relating the inhibitory activity, $\log 1/c_{MIC}$, and $\log P$ was defined. The validity of the model has been established by the determination of suitable statistical parameters. It is concluded that strong influence of the partition coefficient, $\log P$, is important for the antifungal activity and this parameter is usually related to pharmacological activity. The obtained mathematical model was used to predict inhibitory activity of the benzoxazole investigated and close agreement between experimental and predicted values was obtained. The low residual activity and high cross-validated r^2 values (r^2_{CV}) observed indicated the predictive ability of the developed QSAR model. It indicates that this model can be successfully applied to predict the antifungal activity of these class of molecules.

Acknowledgment

These results are the part of the project No. 142028, supported by Ministry of Science and Environment Protection of the Republic of Serbia.

References

1. S. Alper-Hayta, M. Arisoy, O. Temiz-Arpaci, I. Yildiz, E. Aki, S. Ozkan, Kaynak, F. *Eur. J. Med. Chem.* 2008, *43*, 2568-2578.
2. E. Oksuzoglu, O. Temiz-Arpaci, B. Tekiner-Gulbas, H. Eroglu, G. Sen, S. Alper, I. Yildiz, N. Diril, E. Aki-Sener, Yalcin, I. *Med. Chem. Res.* 2007, *16*, 1-14.
3. E. Oksuzoglu, B. Tekiner-Gulbas, S. Alper, O. Temiz-Arpaci, T. Ertan, I. Yildiz, N. Diril, E. Sener-Aki, Yalcin, I. *J. Enz. Inh. Med. Chem.* 2007, *23*, 37-42.
4. O. Temiz-Arpaci, A. Ozdemir, I. Yalçin, I. Yildiz, E. Aki-Sener, Altanlar, N. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 2005, *338*, 105-111.
5. S. Podunavac-Kuzmanović, S. Markov, Barna, D. *J. Theor. Comp. Chem.* 2007, *6*, 687-698.
6. S. Podunavac-Kuzmanović, D. Barna, Cvetković, D. *Acta Periodica Technologica* 2007, *38*, 139-147.
7. N.U. Perišić-Janjić, Podunavac-Kuzmanović, S.O. *J. Planar Chromatogr.* 2008, *21*, 135-141.
8. N.U. Perišić-Janjić, T. Lj. Djaković-Sekulić, L. R. Jevrić, Jovanović, B.Ž. *J. Planar Chromatogr.* 2005, *18*, 212-216.
9. S. Podunavac-Kuzmanović, D. Cvetković, Barna, D. *J. Serb. Chem. Soc.* 2008, *73* 967-978.
10. S. Podunavac-Kuzmanović, D. Cvetković, Barna, D. *Int. J. Mol. Sci.* 2009, *10*, 1670-1682.
11. A. Leo, C. Hansch, Elkins, D. *Chem. Rev.* 1971, *71*, 525-616.
12. A. Nasal, D. Siluk, Kaliszan, R. *Curr. Med. Chem.* 2003, *10*, 381-426.
13. B. Tiperciuc, Sarbu, C. *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.* 2006, *29*, 2257-2270.
14. N.U. Perišić-Janjić, S.O. Podunavac-Kuzmanović, J.S. Balaž, Vlaović, Đ. *J. Planar. Chromatogr.* 2000, *13*, 123-129.
15. T. Slawik, Paw, B. *J. Liq. Chromatogr.* 2004, *27*, 1043-1055.
16. O. Ursu, A. Costescu, M.V. Diudea, Parv, B. *Croat. Chem. Acta* 2006, *79*, 483-488.
17. CS. Chem. Office, Version 7.0, Cambridge Soft Corporation, 100 Cambridge Park Drive, Cambridge, MA 02140-2317, U.S.A., 2001.
18. http://www.acdlabs.com/products/phys_chem_lab/logp/
19. www.ncss.com.
20. M. Jalali-Heravi, Kyani, A. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2004, *44*, 1328-1335.



VALORIZATION OF COPPER FROM THE WASTE CATALYST FROM METHANOL AND ACETIC ACID PRODUCTION

VALORIZACIJA BAKRA IZ OTPADNOG KATALIZATORA IZ PROIZVODNJE METANOLA I SIRĆETNE KISELINE

D.D. Stanojević¹, M.B. Rajković², D.V. Tošković¹, J.T. Petrović³

¹Faculty of Technology Zvornik, University of East Sarajevo

²Institute for Food Technology and Biochemistry, Faculty of Agriculture, Zemun, University of Belgrade

³Faculty of Sciences Novi Sad, University of Novi Sad

¹Tehnološki fakultet u Zvorniku, Univerzitet u Istočnom Sarajevu

²Institut za prehambenu tehnologiju i biohemiju, Poljoprivredni fakultet Zemun, Univerzitet u Beogradu

³Prirodno-matematički fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu

Abstract

One of the contemporary methods of industrial methanol and acetic acid production is based on the synthesis procedure, starting from natural gas, developed by the support of catalysts. The catalyst (so called - Cosorb) contains aluminium compounds, univalent copper compounds and toluene, but from time to time, it becomes ineffective, so it is, occasionally, replaced by a new one. While separating from the process system, by adding limestone into the used up catalyst, the neutralization of presented hydrochloric acid make the precipitate with 6-20% Cu; 2-5% Al; Fe <1%; 9-13%Cl; 2-12%CaO; 2-10% toluene and approx. 20% of water. On the annual level, more than dozen tons of waste catalysts are removed from the industrial process, leading to economic benefit for presented copper valorization out of removed catalytic mass, thus reducing the quantity of dangerous waste precipitate, which should be permanently stored. This paper presents the results of processing solid waste Cosorb precipitate investigations (the form which lost considerable quantities of moisture and organic solvent by being stored) aimed to copper valorization. It is proved that by leaching Cosorb precipitate in the solution of sulphuric acid, up to 85% of Cu is efficiently leached. From such an obtained solution, copper is cemented by using zinc-powder. Cemented precipitate contains approx. 70-80% of copper and about 1-3% of zinc. The previous precipitate, of the above mentioned content, can be chemically processed into fungicides on the base of copper, or metallurgically, into pure copper. After separating cemented copper, presented metal cations, in the solution residue, are transferred into heavy soluble hydroxides by hydrated limestone suspension. Used up zinc, from the hydroxide mixture, can be partially valorized by dissolving in sulphuric acid, improving the benefit of copper valorization procedure.

Key words: waste catalyst, hydrometallurgical copper valorization

Izvod

Jedna od savremenijih metoda industrijske proizvodnje metanola i sirćetne kiseline zasniva se na postupku sinteze koja polazi od prirodnog gasa, a odvija se uz pomoć katalizatora. Katalizator ("Cosorb") sadrži jedinjenja aluminijuma, jednovalnetnog bakra i toluol, a vremenom postaje neefikasan pa se povremeno, zamenjuje novim. Pri izdvajanju iz procesnog sistema, u istrošenom katalizatoru se dodavanjem krečnjaka, neutrališe prisutna hlorovodonična kiselina, pri čemu nastaje talog sa 6-20% Cu; 2-5% Al; ; Fe < 1%; 9-13% Cl; 2-12% CaO; 2-10% toluena i oko 20% vode. Pošto se godišnje iz industrijskog procesa odstrani više desetina

tona otpadnog katalizatora, postoji ekonomski interes je da se prisutni bakar iz odbačene katalitičke mase valorizuje, a količina opasnog otpadnog taloga koju treba trajno odložiti, smanji. U radu su prikazani rezultati ispitivanja prerade čvstog otpadnog Cosorb taloga (forme koja je lagerovanjem izgubila pretežne količine vlage i organskog rastvarača) u cilju valorizacije bakra. Dokazano je da se luženjem Cosorb taloga u rastvoru sumporne kiseline izlužuje do 85% Cu. Iz tako dobijenog rastvora, bakar je taložen pomoću cink-praha. Cementni talog sadrži oko 70-80 % bakra i oko 1-3% cinka. Cementni talog ovog sastava se može hemijski preraditi u fungicide na bazi bakra, ili metalurški, u čist bakar. Po odvajanju cementnog bakra, u preostalom rastvoru prisutni katjoni metala se prevode u teško rastvorljive hidrokside dodavanjem suspenzije hidratisanog kreča. Utrošeni cink se, iz smeše hidroksida, delimično može valorizovati rastvaranjem u sumpornoj kiselini, što popravljja ekonomiju postupka valorizacije bakra.

Ključne reči: otpadni katalizator, hidrometalurska valorizacija bakra

Uvod

Prirodni gas u mnogim tehnolgijama predstavlja polaznu sirovinu, kao što je slučaj i u proizvodnji metanola i sirćetne kiseline u jednom srpskom preduzeću. U ovoj tehnologiji koristi se katalizator koji čine kompleksno vezani hloridi aluminijuma i jednovalentnog bakra u toluolu. Vremenom, katalizator gubi efikasnost, pa se mora zameniti novim, a degradirani katalizator se izdvaja iz procesa u obliku taloga. Pri tome se prisutna kiselost delimično neutrališe dodavanjem kreča, pri čemu nastaje otpadni talog (Cosorb). U zavisnosti od obima proizvodnje sirćetne kiseline, u pomenutom preduzeću godišnje se iz procesa nastaje između 50 i 70t Cosorb taloga. Hemijski sastav Cosorb-taloga može značajno da varira a kreće se u sledećim okvirima: Cu (6-20%), Al (2-5%); Fe (<1%); Cl (9-13%); CaO (2-12%); toluol od 2, do izizetno 10%, i vlaga (20-30%).

Da bi proizvodnja metanola i sirćetne kiseline mogla da se normalno odvija bez nagomilavanja otpadnog katalizatora, potrebno je pronaći rešenje za preradu cosorb taloga uz valorizaciju prisutnog bakra. Imajući u vidu da procesi pri hidrometalurškoj proizvodnji cinka, produkuju slične taloge, i da DD "Zorka"- "Obojena Metalurgija" iz Šapca ima pogodna hidrometalurška postrojenja, logistička podrška za preradu Cosorb taloga potražena je u ovom preduzeću. Pri tome, striktno se vodilo racuna da se eksperimentalno-istraživačkom delu ispitivanja prerade Cosorb taloga uzmu uobzir tehnološke i tehničke mogućnosti hidrometalurškog postupka proizvodnje cinka, da bi se eventualni postupak prerade istrošenog katalizatora, uz minimalne adaptacije već instalirane tehnologije, mogao izvoditi u Fabrici cinka u Šapcu.

Kako istrošeni katalizator po izdvajanju iz procesa sadrži značajne količine toluena koji se može na jednostavna način reciklirati na licu mesta, u istraživačkim poslovima na preradi Cosorb-taloga tretiran je talog iz koga je toluen najvećim delom udaljen. Imajući u vidu da bakar u kontinuitetu ima značajnu komercijalnu vrednost (LME cena iznosi oko 9.700\$/t na dan 03.01.2011.), valorizacija bakra ima svoje puno ekonomsko opravdanje. Istovremeno, ideja da se eventualna industrijska prerada Cosorb taloga, zbog već postojećih postrojenja uključi u hidrometalurgiju cinka, konsekvntno je usmerio istraživanje valorizacije bakra u hidrometaluršku sferu. [1]

Eksperimentalni deo

U razmatranju hidrometalurškog procesa valorizacije bakra pošlo se od prevođenje bakra iz Cosorb taloga u dvovalentno jonsko stanje rastvaranjem u sumpornoj kiselini, a zatim taloženje bakra u obliku cementnog taloga, pomoću cink-praha. Sumporna kiselina kao rastvarač izabrana je zbog sulfatne "prirode" rastvora u hidrometalurgiji cinka, a korišćenjem cink-praha, postiže se da se i utrošeni cink, naknadno, posebnim postupkom može valorizovati u okviru hidrometalurgije cinka. [2,3] Ovakvim usmeravanjem valorizacije bakra bio bi prevaziđen važan

problem nedostajućeg postrojenja za peradu Cosorb taloga (ne mora se namenski graditi, već se može koristiti postojeće, u hidrometalurgiji cinka). [4]

Eksperimentalni deo laboratorijske prerade Cosorb -taloga objedinjuje više odvojenih faza: luženja taloga u rastvorima sumporne kiseline, taloženju bakra cink-prahom u nastalom rastvoru, i izdvajanjem iz rastvora u formi cementnog taloga, taloženja prisutnih katjona iz rastvora posle taložernja bakra u formu teško rastvorljivih hidroksida, i na kraju, valorizaciju cinka iz hidroksidnih taloga. [5,6]

Rezultati

Laboratorijski eksperimenti luženja Cosorb-taloga izvođeni su u rastvorima sumporne kiseline različitih koncentracija, od 50 do 300g/dm³. U ovim eksperimentima testiran je uticaj odnosa Cosorb talog: lužioni rastvor (Č:T u intervalu od 1:3 do 1:8), intenziteta mešanja reakcione smeše, dužine procesa (u trajanju od 3 do 12 časova), finalne kiselosti (od pH-0,5 do 4). Postupak luženja izvođen je u staklenoj aparaturi sa propelerskom mešalicom zapremine 1dm³. Rezultati laboratorijskih ispitivanja ukazali su da, pri visokim početnim sadržajima sumporne kiseline u rastvoru za luženje proces rastvaranja bakra uz energično mešanje teče dovoljno efikasno.[6] Primenjujući optimalan odnos mase Cosorb-taloga i zapremine rastvora za luženje proces se završava pri pH-vrednosti od 1 do 3, a ostvaruje se izluživanje bakra od preko 85%. Rastvor koji se dobija luženjem Cosorb- taloga, sadrži Cu (20 do 30g/dm³), Al (12-20g/dm³), Fe (1 do 2g/dm³), Cl (60 do 90g/dm³), sumpornu kiselinu i manje količine kalcijuma, dok talog koji ostaje posle luženja Cosorb- taloga sadrži: Cu (8-14%), Ca (25-35%), Al (0,3-0,7%), Cl (4-8%), a ostatak je vlaga.

Ispitivanje izdvajanja bakra iz rastvora od luženja zasnovano je na eksperimentima cementacije bakra cink-prahom. U rastvoru posle cementacije, sadržaj cinka se kreće od 25 do 35g/dm³, što zavisi od sadržaja bakra i kiselosti rastvora od luženja, dok je sastav cementnog taloga bakra: oko 70% Cu, do 2% Zn, hlorida do 10%, sulfata – 4,5%, gvožđa manje od 0,5%, a ostatak je vlaga. Cementacija bakra je spor i složen proces koji se odvija između dve faze, a značajno utiče na kvalitet (i moguću primenu) cementnog bakra. Najbolje rezultate dalo je taloženje bakra stehiometrijskom količinom cink-praha koja se dodaje veoma sporo i postepeno, uz mešanje. [7]

Po izdvajanju bakra iz rastvora od luženja koje se lako postiže fiultracijom, preostali rastvor sadrži jone cinka, aluminijuma, gvožđa, kalcijuma i neiscementiranog bakra. Iz ovakvog rastvora cink, a takođe i drugi prisutni katjoni, staloženi su hidroksidnom precipitacijom dodavanjem hidratisanog kreča. Ispitivanje hidroksidne precipitacije katjona prisutnih metala krečom u rastvoru posle cementacije bakra, izvedeno je dodavanjem suspenzije kreča različite gustine do postizanja pH-vrednosti od 9 do 10. U tim uslovima katjoni su se efikasno taložili u formu hidroksida. Kolektivnii talog hidroksida nastaje hidroksidnom precipitacijom sadrži od 8 do 10% Zn, 3-5% Al, više od 20% Ca i u manje količine Cu, veoma je voluminozan, pa se ne može dekantovati, a sporo se filtrira.

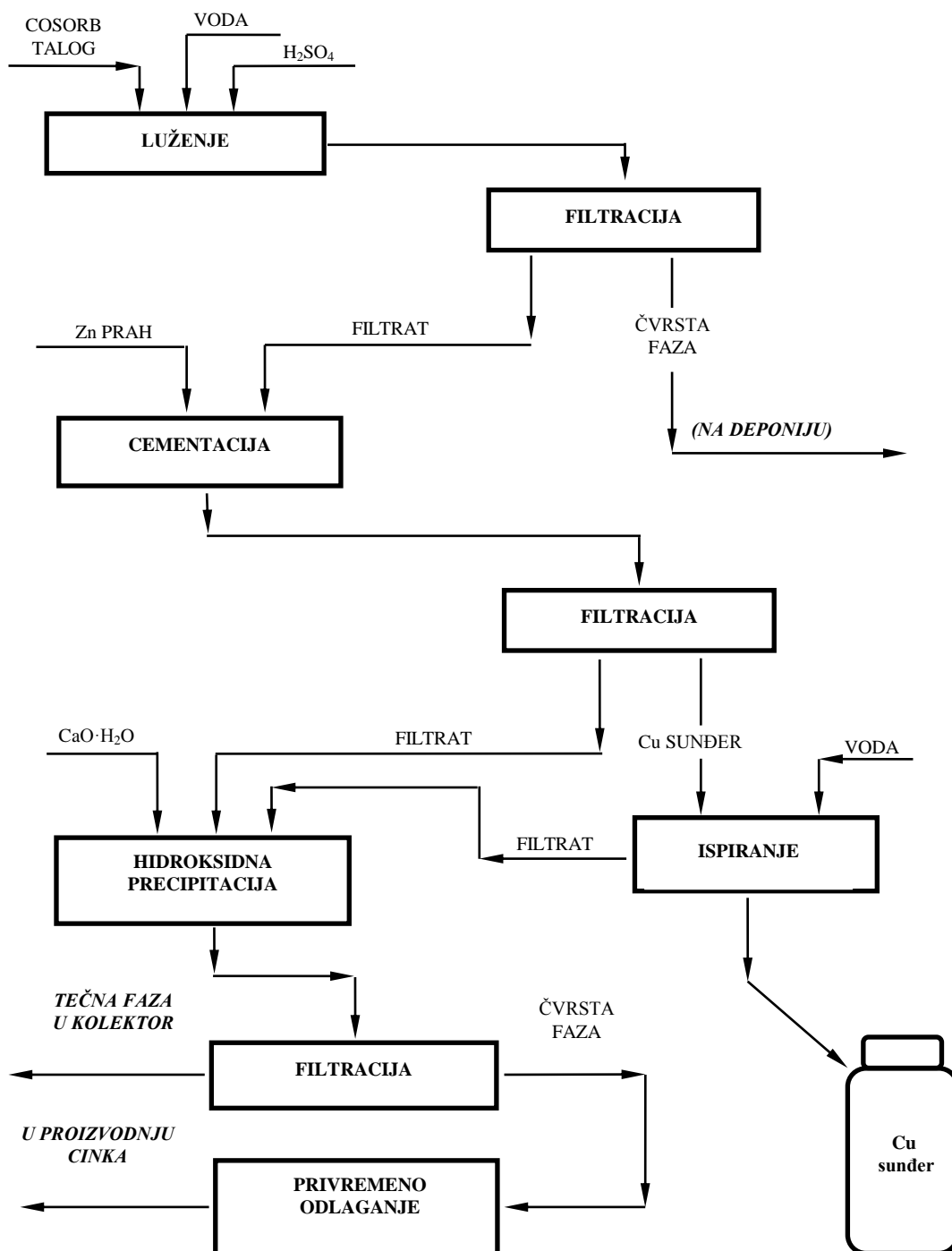
Filtrat koji se dobija pri po odvajanju teško-rastvornih hidroksida metala sadrži cink i bakar ispod 0,1mg/dm³, gvožđe do 1 mg/dm³, aluminijum do 3mg/dm³, pH = 9 - 10, hlorida- do 3g/dm³, a sulfata do 2,5g/dm³

Da bi se cink iz kolektivnog taloga hidroksida valorizovao, ispitana je mogućnost da se talog nastao hidroksidnom precipitacijom rastvori u industrijskom povratnom elektrolitu iz elektrolize cinka koji sadrži oko 150g/dm³ sumporne kiseline i oko 55g/dm³ cinka. Sumporna kiselina prisutna u ovom rastvoru cink ponovo prevodi u jonski oblik. Reakcija je veoma brza i odvija se do kraja, pri čemu u rastvor, pored cinka, prelazi i aluminijum. Prisustvo aluminijuma u manjim količinama u radnim rastvorima hidrometalurgije cinka ne smeta osnovnom procesu, pa se iz ovakvog rastvora cink može, na opisan način, valorizovati .

U okviru ispitivanja tretmana Cosorb-taloga, primenjujući optimalne parametra laboratorijskog procesa, izvedeno je poluindustrijsko ispitivanje valorizacije bakra u

poluindustrijskom gumiranom reaktoru sa propelerskom mešalicom zapremine 0,4m³. Pri poluindustrijskom ispitivanju prerade Cosorb-taloga posebno su ispitivane pojedine faze procesa radi eventualnog korigovanja laboratorijski utvrđenih parametara procesa i uočena su kritična mesta koja u industrijskim uslovima, mogu dovesti do zagušenja i zastoja. Poluindustrijskim ispitivanjem dokazano je da se iz Cosorb taloga može izlučiti oko 80% prisutnog bakra, što je za oko 5% niže nego u laboratorijskim ispitivanjima.

Na bazi ukupnih rezultata ispitivanja prerade Cosorb-taloga ostvarenih laboratorijskom eksperimentima i poluindustrijskom proverom utvrđenih parametara, predložen je industrijski proces prerade Cosorb taloga sa valorizacijom prisutnog bakra, u okviru hidrometalurške proizvodnje cinka. Predložena šema industrijskog procesa prikazana je na slici 1.



Sl. 1. Predložena šema industrijskog procesa prerade Cosorb-taloga

Zbog potrebe da se prerada Cosorb-taloga uključi u hidrometalurški proces proizvodnje cinka, i stim u vezi rigoroznih ograničenja u sadržaju hlorida u rastvorima hidrometalurgije cinka, posebna pažnja posvećena je eliminaciji hlorida iz taloga hidroksida koji se u cilju valorizacije cinka uključuju u proces proizvodnje cinka. Sadržaj hlorida u ovom talogu je, i pored pažljivog ispiranja vodom ostaje daleko iznad prihvatljivog, pa se iz tih razloga predviđa faza privremenog skladištenja kolektivnog hidroksidnog taloga, i njegovo uključivanje u proces proizvodnje cinka u količinama koje ne ugrožavaju ograničenje sadržaja hlorida u rastvorima, koje iznosi 100mg/dm^3 . [2,8]

Zaključak

Rezultati laboratorijskih i poluidustrijskih ispitivanja prerade Cosorb-taloga u cilju valorizacije bakra pokazuju da se ovakav postupak može industrijski izvoditi na delu postrojenja za hidrometaluršku proizvodnju cinka, pri čemu se očekuje valorizacija oko 80% prisutnog bakra, što se može i popraviti boljim hidrodinamičkim uslovima u reaktoru za luženje.

Cink-prah koji se troši na cementaciju bakra u procesu valorizacije, uz očekivane tehnološke gubitke od oko 15%, može se valorizovati u hidrometalurškom procesu proizvodnje cinka.

Valorizacija cinka utrošenog u procesu prerade Cosorb-taloga ostvaruje se kontrolisanim uključivanjem kolektivnog hidroksidnog taloga u proces proizvodnje cinka vodeći računa o dozvoljenom sadržaju hlorida u rastvorima.

Cementni bakar dobijen preradom Cosorb taloga sadrži oko 70% Cu, do 2% Zn, hlorida do 10%, sulfata oko 4,5%, gvožđa manje od 0,5%, a ostatak je vlaga i mogao bi se koristiti u proizvodnji fungicida, ili se može prerađivati pirometalurški u cilju dobijanja bakar-metala.

Literatura

- [1] Londo Metal Exchange (LME) <http://www.lme.com/copper.asp> 03.01.2011.
- [2] N. Magdalinić, *Recikliranje otpadnog materijala i sekundarnih sirovina u funkciji zaštite životne sredine*, Beograd, 1995. (77-90)
- [3] Tehnološki fakultet Zvornik, Projekat „Razvoj tehnološkog procesa valorizacije olova, cinka, bakra, kadmijuma i srebra iz hloridnog rastvora dobijenog luženjem sekundara cinka-nastavak istraživanja“, Završni izveštaj, Ministarstvo nauke i tehnologije Republike Srpske, 2007.
- [4] B. Nikolić, D. Vučurović, S. Ostojić, *Obojena metalurgija Jugoslavije na kraju 20. veka*, monografija, B. Nikolić, D. Stanojević, *Poglavlje o cinku*, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, 2002. god. (43-59)
- [5] D. Stanojević, D. Tošković, M. Rajković, *Hidrometalurška valorizacija cinka iz industrijske otpadne šljake nastale pri proizvodnji mesinga*, Međunarodna konferencija XII YUCORR „Saradnja istraživača različitih struka na području korozije i zaštite materijala“, Tara 18.-21.05.2010., Knjiga izvoda (55): na CD, 1-4; COBISS.SR-ID175169804
- [6] D. D. Stanojević, M.B. Rajković, Dragan V. Tošković, Mirjana Antonijević-Nikolić, *Industrijska prerada mesingane šljake u hidrometalurgiji cinka*, *Zaštita materijala* **51** (3) 171-177, (2010.)
- [7] R. Vračar, *Ekstraktivna metalurgija cinka*, Beograd: Naučna knjiga, 1997. (35-41)
- [8] International Lead and Zinc Study Group/publications, Maj 2009.
<http://www.ilzsg.org/generic/pages/list.aspx?table>



**CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOR AND APPLICATION OF SELECTED
TOPOLOGICAL INDICES OF s-TRIAZINE DERIVATIVES ON SILICA GEL
IMPREGNATED WITH PARAFFIN OIL**

**HROMATOGRAFSKO PONAŠANJE I PRIMENA ODABRANIH TOPOLOŠKIH
INDEKSA s-TRIAZINSKIH DERIVATA NA TANKOM SLOJU SILIKA GELA
IMPREGNIRANOG SA PARAFINSKIM ULJEM**

¹Lidija R. Jevrić, ²Bratislav Ž. Jovanović, ²Sonja D. Velimirović

¹ Dr Lidija R. Jevrić, assist. prof., Faculty of Technology, University of Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia

² Bratislav Ž. Jovanović, prof., Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia

² Sonja D. Velimirović, Primary School „Jovan Popović”, Ravanička 2, 2100 Novi Sad, Serbia

¹ Dr Lidija R. Jevrić, docent., Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Bul. Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija

² Bratislav Ž. Jovanović, prof., Tehnološko-Metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija

² Sonja D. Velimirović, Osnovna škola „Jovan Popović”, Ravanička 2, 2100 Novi Sad, Srbija,
lydija@uns.ac.rs, bataj@tmf.bg.ac.rs, sonja.kasija@hotmail.com

Abstract

The chromatographic behavior of four group of s-triazine derivatives (14 compounds) has been studied by TLC on silica gel impregnated with paraffin oil. Retention mechanism has been determined using the following mobile phases: water-acetone, water-acetonitrile, water-dioxane, water-tetrahydrofuran, water-methanol and water-ethanol, by changing the volume fraction of modifier in the mobile phase. On impregnated silica gel, a reversed-phase chromatographic process occurs. Good correlation was obtained between the retention constants, R_M^0 (determined by linear extrapolation), and slope, S , of chromatographic equations. There was also satisfactory correlation between these retention constants and $\log P$ values calculated using different theoretical methods. The study showed that the retention constants can be used as a measure of lipophilicity of investigated compounds. Also, the aim of this work was to apply some topological indices to predict chromatographic separations of s-triazine derivatives.

Key words: s-Triazine derivatives, RP-TLC, impregnated silica gel, multiple linear regression analysis, lipophilicity, topological indices.

Izvod

Ispitano je hromatografsko ponašanje četiri grupe novosintetisanih derivata s-triazina na tankom sloju silika gela impregniranog sa parafinskim uljem. Retencioni mehanizam je određen upotrebom mobilnih faza: aceton-voda, acetonitril-voda, dioksan-voda, tetrahidrofuran-voda, metanol-voda i etanol-voda, variranjem zapreminskog udela modifikatora u pokretnoj fazi. Na tankom sloju silika gela impregniranog sa parafinskim uljem dolazi do obrnuto-faznog retencionog mehanizma. Dobre korelacije su postignute između retencione konstante, R_M^0 , (retencija rastvorka u čistoj vodi), i nagiba, S , hromatografske jednačine. Takođe su postignute zadovoljavajuće korelacije između retencione konstante i vrednosti $\log P$, izračunatih

korišćenjem različitih računarskih programa. To ukazuje da R_M^0 može biti alternativni deskriptor u definisanju lipofilnosti ispitivanih derivata s-triazina. Takođe, svrha ovog rada je bila i u primeni odabranih topoloških indkxa u cilju predviđanja hromatografskog razdvajanja s-triazinskih derivata.

Ključne riječi: s-Triazinski derivati, RP-TLC, impregnirani silika gel, multiplilinearna-regresiona analiza, lipofilnost, topološki indeksi.

INTRODUCTION

In this paper attention was focused on s-triazines. In general triazines are often used as the basis for various herbicides. Most s-triazine herbicides have similar properties: they and their degradation products are very toxic, highly resistant and their retention time in soil, water, plants and animals is long [1]. The concern over the use of synthetic herbicides in agriculture makes the need to discover new, potent s-triazines with no or low toxicity to plants, mammals and insects increasingly urgent. Recently a number of new triazines were synthesized with a range of biological activities, such as cytotoxic, anticancer or antibacterial. For initial chemical screening of the activity of newly synthesized compounds it is recommended first to determine their lipophilicity, an important physico-chemical property in relation to biological activity [2]. Lipophilicity is difficult to quantitate, but the most widely accepted measure of lipophilicity is the octanol-water partition coefficient, defined as the ratio of the concentrations of the solute in the two phases of a saturated 1-octanol-water system [3, 4].

Measurement of the octanol-water partition coefficient is achieved by an alternative method, reversed-phase liquid chromatography. Reversed-phase thin-layer chromatography (RP TLC) has been found to offer a rapid method for the analysis of a large number of s-triazine type compounds. Certain relationships between the structure of s-triazine compounds and their mobility on silica gel impregnated with paraffin oil have recently been demonstrated [5, 6]. The retention behaviour of compounds in various chromatographic systems is believed to be different by nature, i.e. the different physico-chemical properties of an analyte can influence its retention. Most recently, much effort has been done with the major aim of finding a mathematical model relating the retention of a given analyte to physico-chemical and structural parameters (descriptors) of test molecules. These correlations are known as quantitative structure-retention relationships (QSRR) [7-9].

Besides practical application in optimization strategies, QSRR studies can significantly contribute to getting some insight into the molecular mechanism of separation. The QSRR equations describing R_M^0 determined for different mobile phase organic component in terms of logarithms of *n*-octanol-water partition coefficients were derived. The purpose of the work described in this paper was, therefore, to select the logP data and TLC system that best characterize octanol/water partitioning, and thus the lipophilicity of the investigated molecules.

EXPERIMENTAL

Fourteen derivatives of s-triazine (Table 1) were investigated. The compounds were synthesized in the laboratory of the Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade [10, 11].

Standard solutions (1 mg cm^{-3}) were prepared in methanol, acetone, or chloroform. Samples were spotted on the plates by means of a micro-pipette. TLC was performed on $20 \times 20 \text{ cm}$ glass plates precoated with impregnate silica gel. The thin-layer of impregnate silica gel was prepared by suspending 25 g silica gel 60 GF₂₅₄ (Merck) in 100 ml diethyl ether containing 2.5 % paraffin

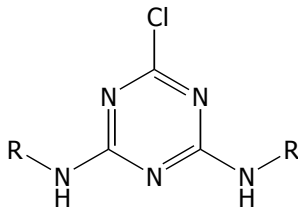
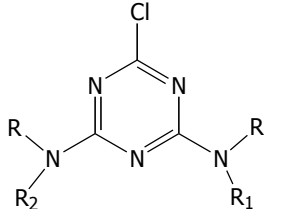

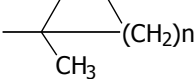
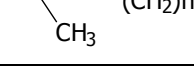
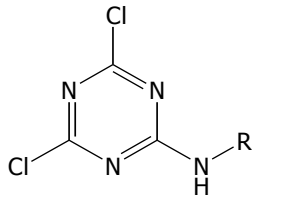
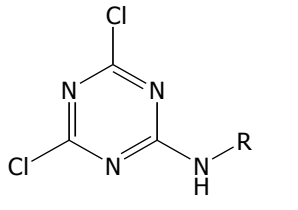
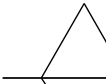
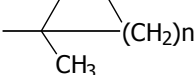
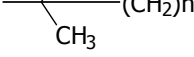
oil. To ease the visualization, fluorescent indicator F₂₅₄ (Merck) was incorporated into the layers. Impregnate silica gel layer was developed using the following mobile phases:

Aprotic solvents : Acetonitrile-water ($\phi = 0.2-0.6$; v/v), Acetone-water ($\phi = 0.5-0.8$; v/v), Tetrahydrofuran-water ($\phi = 0.45-0.7$; v/v), Dioxane-water ($\phi = 0.5-0.8$; v/v).

Protic solvents: Methanol-water ($\phi = 0.5-0.8$; v/v), Ethanol-water ($\phi = 0.5-0.8$; v/v).

The plates were developed to a distance of 15 cm by the ascending technique at room temperature without previous saturation of the chamber with mobile phase. Dark spots were observed under UV light ($\lambda = 254$ nm). R_M values were calculated from $R_M = \log ((1/R_f) - 1)$. All calculations were performed using the computer software Origin, Version 6.1. The partition coefficients $AlogP$, $IlogP$, $ClogP$, $\log P_{Kowin}$ and $XlogP$, were calculated for the compounds by applying different theoretical procedures [12, 13]. $ACDlogP$ was calculated using commercial software and the other partition coefficients were obtained from the internet [14].

Table 1. Chemical structures of the s-triazines studied

	Series I			
	Compound	R		
	I.1	-CH(CH ₃)-C ₆ H ₅		
	I.2	-CH(CH ₃)-C ₆ H ₄ -4-CH ₃		
	I.3	-CH(CH ₃)-C ₆ H ₄ -4-Cl		
I.4	-CH(CH ₃)-C ₆ H ₄ -4-Br			
	Series II			
	Compound	R	n	
	II.1		3	
	II.2		4	
	II.3		5	
	Series III			
	Compound	R	R ₁	R ₂
	III.1	C ₆ H ₁₁	H	H
	III.2	C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃
	III.3	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	H
III.4	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
	Series VI			
	Compound	R	n	
	II.1		3	
	II.2		4	
	II.3		5	

RESULTS AND DISCUSSION

When the R_M values calculated from R_f values (retention factor defined as the distance migrated by the sample from the origin compared with the distance migrated by the solvent front from the origin) were plotted against mobile phase composition for each compound there was a range in which a linear relationship was observed between the R_M values and organic modifier concentration in the mobile phase, which can be expressed by the equation $R_M = R_M^0 + S\phi$, indicative of the reversed-phase chromatography, where ϕ is the amount (%) of organic compounds in the mobile phase. The obtained slopes, S , and intercept values, R_M^0 , of TLC equation for each solute are presented in Table 2. The correlation coefficients of the TLC equations were satisfactory.

Table 2. Correlation data for the partition RP TLC equation $R_M = R_M^0 + S\phi$

Compound	Water-acetone			Water-acetonitrile			Water-tetrahydrofuran		
	R_M^0	S	r	R_M^0	S	r	R_M^0	S	r
I.1	1.892	-2.753	0.997	2.905	-5.405	0.985	1.972	-2.436	0.997
I.2	2.352	-3.240	0.999	3.850	-6.97	0.993	2.576	-3.332	0.990
I.3	2.589	-3.526	0.999	4.578	-8.307	0.985	2.854	-3.753	0.998
I.4	2.418	-3.267	0.996	5.169	-9.324	0.984	2.857	-3.721	0.992
II.1	2.878	-3.976	0.999	3.246	-5.953	0.946	2.652	-3.385	0.994
II.2	3.218	-4.274	0.999	4.793	-8.495	0.969	3.257	-4.14	0.992
II.3	3.750	-4.914	0.998	5.320	-9.222	0.976	3.408	-4.311	0.996
III.1	2.626	-3.501	0.998	5.072	-7.764	0.993	3.031	-3.948	0.998
III.2	3.364	-4.187	0.999	5.497	-8.370	0.987	3.601	-4.682	0.995
III.3	3.154	-4.022	0.998	5.718	-8.650	0.983	3.495	-4.549	0.997
III.4	3.946	-4.889	0.999	5.880	-8.393	0.987	4.142	-5.425	0.990
IV.1	1.867	-2.601	0.999	2.334	-4.304	0.996	2.367	-3.424	0.995
IV.2	2.013	-2.740	0.998	2.465	-4.415	0.996	2.653	4.821	0.998
IV.3	1.364	-2.102	0.999	2.257	-4.163	0.996	3.500	5.593	0.998
Compound	Water-ethanol			Water-methanol			Water-dioxane		
	R_M^0	S	r	R_M^0	S	r	R_M^0	S	r
I.1	2.933	-4.648	2.143	2.143	0.993	0.993	2.888	0.993	0.993
I.2	2.921	-4.224	2.602	2.602	0.998	0.998	2.729	0.998	0.998
I.3	3.847	-5.652	2.704	2.704	0.996	0.996	2.491	0.996	0.996
I.4	3.580	-5.252	3.056	3.056	0.994	0.994	3.658	0.994	0.994
II.1	2.929	-4.116	2.930	2.930	0.997	0.997	3.624	0.997	0.997
II.2	2.323	-3.226	3.185	3.185	0.996	0.996	3.840	0.996	0.996
II.3	3.215	-4.277	3.672	3.672	0.994	0.994	4.363	0.994	0.994
III.1	2.650	-3.768	3.391	3.391	0.997	0.997	3.454	0.997	0.997
III.2	3.798	-4.637	3.888	3.888	0.998	0.998	4.368	0.998	0.998
III.3	3.677	-4.973	3.978	3.978	0.998	0.998	4.219	0.998	0.998
III.4	4.436	-5.725	4.454	4.454	0.993	0.993	5.268	0.993	0.993
IV.1	1.635	-2.694	2.250	2.250	0.996	0.996	2.342	0.996	0.996
IV.2	1.809	-2.851	2.625	2.625	0.995	0.995	2.392	0.995	0.995
IV.3	2.091	-3.155	2.258	2.258	0.997	0.997	2.751	0.997	0.997

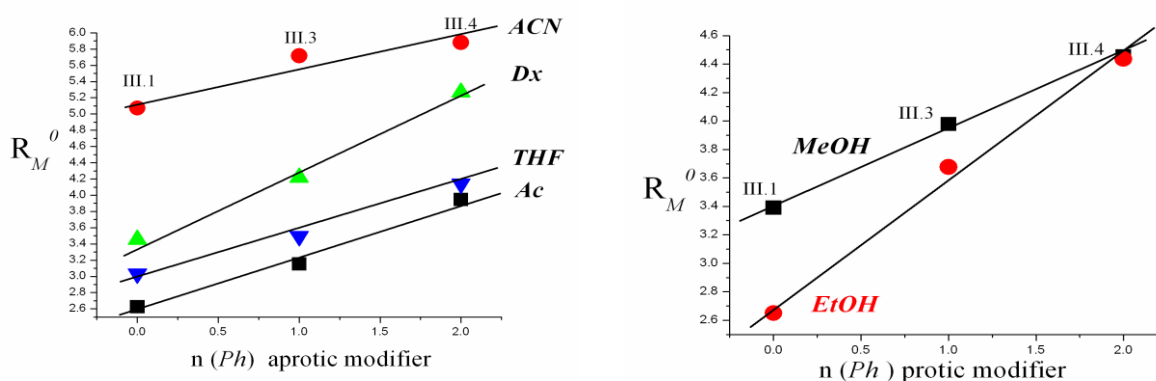
Between Retention Constants, R_M^0 , and Slope, S

A linear relationship was observed between the intercept, R_M^0 , and slope, S , for protic and aprotic solvents, as shown by the equations given in Table 3. The best correlation was obtained for acetone as mobile-phase modifier ($r = 0.994$). There is a good correlation between R_M^0 and S , which might reflect the suitability of the systems examined for estimating the lipophilicity of the compounds. The R_M^0 values, which are chromatographic data describing the partitioning between a non-polar stationary and a polar mobile phase, may therefore be appropriate for the assessment of lipophilicity.

Table 3. Equations for the relationships between the retention constants, R_M^0 , and slope, S .

Mobile phase	Equation	r	sd	n
Acetone-water	$R_M^0 = -0.572 - 1.121S$	0.994	0.101	14
Acetonitrile-water	$R_M^0 = -1.717 - 1.356S$	0.954	0.590	14
Dioxane-water	$R_M^0 = -1.895 - 0.965S$	0.920	0.392	14
Tetrahydrofuran-water	$R_M^0 = -0.231 - 1.231S$	0.985	0.140	14
Methanol-water	$R_M^0 = -1.278 - 1.911S$	0.987	0.110	14
Ethanol-water	$R_M^0 = -0.786 - 1.152S$	0.962	0.283	14

Based on the results obtained on silica gel impregnated paraffin oil, R_M^0 is directly dependent on the nature of mobile phase modifiers. In other words, the selectivity of separation of the tested substances are the result of specific interactions with the mobile phase. As can be seen from Figure 1, of structural parameters, the most pronounced effect on R_M^0 values has phenyl group. Namely, a linear relationship was observed between the R_M^0 values and the number of phenyl groups, $n(Ph)$, in the substituents at position 4 and 6 in the compounds of *series III* derivatives of *s*-triazine. A decrease in the polarity of the molecule (increase in the number of phenyl groups) resulted in the increased retention (Figure 1).



*Figure 1. Relationship between the extrapolated retention constants, R_M^0 , and the number of phenyl groups compounds of series III derivatives *s*-triazine molecules*

Correlation of Retention Constants, R_M^0 and $\log P$

The main purpose of this study was to use chromatographic data (R_M^0) as descriptor of the lipophilic character of s-triazine studied. The correlation between R_M^0 values and different calculated values of $\log P$ was examined. The calculated partition coefficients obtained by use of different programs are listed in Table 4. Different calculated values of $\log P$ give various correlation coefficients with R_M^0 in Table 5.

Because the retention of a compound in reversed-phase chromatography is governed by hydrophobic interactions, **linear relationships** between the retention constant, R_M^0 , and $\log P$ could be expected.

Table 4. Partition coefficients calculated by different theoretical methods

Comp.	AlogP	IAllogP	ClogP	logPK _{owin}	XlogP	ACDlogP
I.1	5.25	5.06	4.85	5.07	4.83	3.87
I.2	5.65	5.13	5.85	6.16	5.70	4.79
I.3	5.94	7.08	6.28	6.36	6.07	5.06
I.4	6.18	5.89	6.58	6.85	6.43	5.42
II.1	4.96	5.15	5.32	5.88	3.71	3.70
II.2	5.78	5.96	6.44	6.86	4.85	4.82
II.3	6.55	6.65	7.55	7.85	5.99	5.95
III.1	4.91	4.76	5.40	5.96	4.01	3.74
III.2	5.55	4.81	5.48	6.86	5.14	4.82
III.3	6.07	5.80	7.21	8.17	6.14	5.36
III.4	6.98	7.98	9.02	10.39	8.27	7.07
IV.1	3.83	3.63	3.12	3.81	2.37	2.85
IV.2	4.21	4.08	3.67	4.30	2.94	3.41
IV.3	4.64	4.48	4.23	4.79	3.51	3.98

Table 5. Correlation coefficients (r) for the correlation between R_M^0 and different $\log P$ values

R_M^0	AlogP	IAllogP	ClogP	logP _{Kowin}	XlogP	ACDlogP
Acetonitrile	0.835	0.705	0.858	0.877	0.795	0.804
Acetone	0.763	0.708	0.828	0.875	0.671	0.757
Dioxane	0.747	0.624	0.815	0.900	0.681	0.770
Tetrahydrofuran	0.570	0.533	0.648	0.756	0.532	0.707
Methanol	0.702	0.604	0.794	0.895	0.665	0.750
Ethanol	0.855	0.795	0.822	0.838	0.900	0.825

By comparing the calculated values to define the lipophilicity of the investigated molecules, it is evident that ethanol as a modifier gives the highest correlation (calculated average correlation coefficient is 0.839).

Retention Constants, R_M^0 for QSRR

Quantitative structure-retention relationships (**QSRR**) are statistical equations that model the chromatographic retention of organic compounds using theoretical descriptors computed from their chemical structures. **QSRR** studies have two important objectives, *i.e.*, to predict chromatographic retention parameters of novel compounds only from their structural descriptors and to explain the interactions between a solute and a stationary phase within a chromatographic system.

Chromatography is a unique method which can yield a great amount of quantitatively comparable, precise, and reproducible retention data for large sets of structurally diversified compounds (analytes). These data can be mutually related because all are determined at the same experimental conditions. The application of QSRR allows the prediction of the retention of a new solute, identification of the most informative structural descriptors, elucidation of the molecular mechanisms of separation in a given chromatographic system, evaluation of complex physico-chemical properties of solutes and estimation of biological activities. The relationship between the retention and the structural characteristics of a molecule explains the effect of chemical structure on the retention behavior in a more accurate way [15, 16].

The quantitative structure-retention relationships from this study are generated with multiple linear regression (**MLR**) equations. All studies that develop **QSRR** models from a large set of computed descriptors use a wide range of algorithms for selecting significant descriptors.

The use of multiple linear regression (MLR) analysis for fourteen s-triazine derivatives led to statistically significant equations relating lipophilicity (estimated by R_M^0 values (dependent variable) to different theoretically calculated six types of log P namely $AlogP$, $ClogP$, $ACDlogP$, $\log P_{Kowin}$, $XlogP$ and $IlogP$ values for each compound (independent variable). The specifications for the best-selected MLR models are shown in Table 6.

These relationships were analyzed and the best model was selected on the basis of various statistical parameters like correlation coefficient (r), and standard deviation (sd).

In the first phase of work, the multilinear relationships between the retention constant and two variable lipophilicity descriptors was examined.

Table 6. Statistical parameters for multilinear dependence between R_M^0 and two variables descriptors lipophilicity

Modifier	Descriptors		$R_M^0 = a \log P_1 + b \log P_2 + c$				
R_M^0	$\log P_1$	$\log P_2$	a	b	c	r	SD
Acetone	$\log P_{Kow}$	$XlogP$	0.0993	0.648	-0.313	0.916	0.329
Dioxane	$AogP$	$\log P_{Kow}$	0.312	0.813	-0.410	0.949	0.306
Methanol	$\log P_{Kow}$	$XlogP$	0.571	0.672	-0.357	0.953	0.234

From the data in Table 6, it is evident that the retention constant correlates best with $XlogP$ combined with $\log P_{kowin}$ ($r = 0.953$) - modifier methanol and $\log P_{kowin}$ with $AlogP$ ($r = 0.949$) - modifier dioxane.

Structural Descriptors – Topological indices

A thorough examination of the above **QSRR** studies shows that topological indices are used with success to model the chromatographic retention parameters of a wide range of organic compounds [17]. Selected topological indices based on adjacency matrix – Randić connectivity

index: (χ^0 , χ^1 , χ^2 , χ^3 , χ^4) were calculated, Table 7. The method of calculation of topological indices have been described elsewhere [18, 19].

Table 7. Topological indices of investigated s-triazine derivatives

Comp.	χ^0	χ^1	χ^2	χ^3	χ^4
I.1	14.965	8.570	6.171	4.081	2.689
I.2	16.810	9.391	7.171	4.637	2.916
I.3	17.201	9.587	7.396	4.767	2.982
I.4	18.810	10.391	8.326	5.303	3.249
II.1	13.694	8.354	7.403	5.032	3.736
II.2	15.108	9.354	8.109	5.532	4.089
II.3	16.522	10.35	8.817	6.032	4.443
III.1	13.263	8.649	6.576	4.668	3.511
III.2	15.157	9.431	7.375	5.643	4.072
III.3	16.597	10.727	8.070	5.907	4.527
III.4	19.931	12.804	9.565	7.147	5.543
IV.1	10.061	5.744	4.821	3.067	2.331
IV.2	10.767	6.244	5.174	3.317	2.507
IV.3	11.475	6.744	5.528	3.567	2.684

A linear relationship was observed between the chromatographic parameters, R_M^0 , and Randić connectivity index: (χ^0 , χ^1 , χ^2 , χ^3 , χ^4), as shown by the equations given in Table 8. The best correlation was obtained with dioxane, as mobile-phase modifier ($r = 0.964$), between chromatographic parameters, R_M^0 , and Randić connectivity index χ^4 . Immediately followed relationship between R_M^0 , obtained with methanol as aprotic modifier

At first glance the correlation coefficients for all investigated s-triazine derivatives do not seem as good. It is apparent from Figure 2., however, that the data points for the compounds in Series I lie below the straight line which connects the other data points. In addition, two aromatic rings in structure of Series I may result in stronger interaction with the modifier than do aliphatic group (Series II – IV).

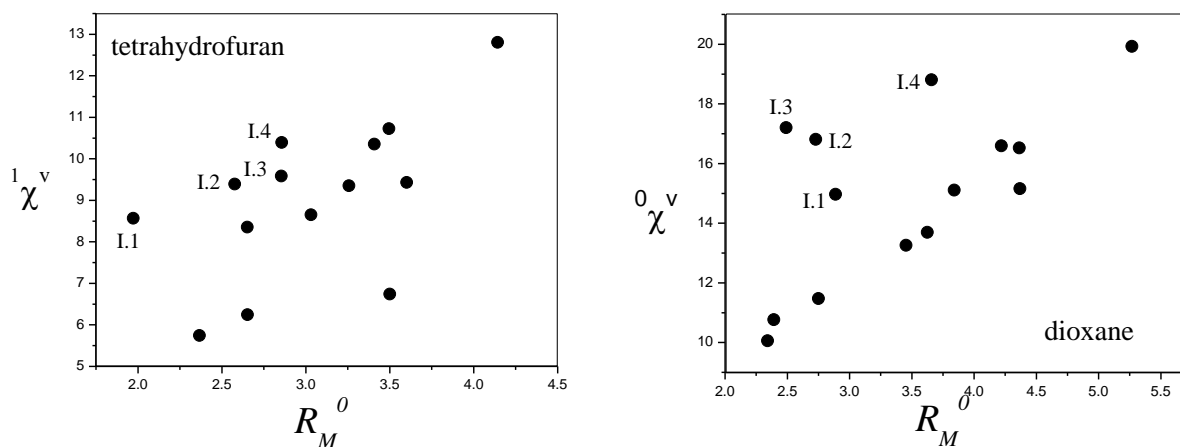


Figure 2. Correlation between R_M^0 and connectivity index χ^1 and χ^0 , respectively

Table 8. Correlations between topological indices and R_M^0 values determined with different mobile phases

modifier	Impregnated silica gel			
	equations	<i>r</i>	<i>SD</i>	<i>n</i>
acetonitrile	$R_M^0 = 7.804 + 1.711 \chi^v$	0.782	1.899	14
	$R_M^0 = 3.786 + 1.241 \chi^v$	0.882	0.924	14
	$R_M^0 = 3.390 + 0.897 \chi^v$	0.862	0.733	14
	$R_M^0 = 1.668 + 0.767 \chi^v$	0.899	0.519	14
	$R_M^0 = 1.117 + 0.569 \chi^v$	0.820	0.552	14
acetone	$R_M^0 = 8.411 + 2.474 \chi^v$	0.638	2.344	14
	$R_M^0 = 3.721 + 1.984 \chi^v$	0.796	1.185	14
	$R_M^0 = 2.919 + 1.593 \chi^v$	0.864	0.727	14
	$R_M^0 = 1.172 + 1.397 \chi^v$	0.924	0.452	14
	$R_M^0 = 0.467 + 1.142 \chi^v$	0.929	0.355	14
dioxane	$R_M^0 = 7.925 + 2.054 \chi^v$	0.677	2.371	14
	$R_M^0 = 3.141 + 1.702 \chi^v$	0.808	1.152	14
	$R_M^0 = 2.657 + 1.308 \chi^v$	0.840	0.785	14
	$R_M^0 = 0.801 + 1.187 \chi^v$	0.931	0.434	14
	$R_M^0 = 0.0613 + 1.001 \chi^v$	0.964	0.255	14
tetrahydrofuran	$R_M^0 = 8.846 + 2.042 \chi^v$	0.402	2.789	14
	$R_M^0 = 3.269 + 1.902 \chi^v$	0.582	1.593	14
	$R_M^0 = 2.748 + 1.466 \chi^v$	0.605	1.153	14
	$R_M^0 = 0.663 + 1.403 \chi^v$	0.707	0.839	14
	$R_M^0 = -0.346 + 1.277 \chi^v$	0.793	0.588	14
methanol	$R_M^0 = 7.575 + 2.418 \chi^v$	0.591	2.456	14
	$R_M^0 = 2.663 + 2.064 \chi^v$	0.784	1.214	14
	$R_M^0 = 2.474 + 1.526 \chi^v$	0.785	0.898	14
	$R_M^0 = 0.500 + 1.430 \chi^v$	0.896	0.527	14
	$R_M^0 = -0.239 + 1.220 \chi^v$	0.941	0.328	14
ethanol	$R_M^0 = 5.630 + 3.143 \chi^v$	0.892	1.377	14
	$R_M^0 = 2.927 + 2.040 \chi^v$	0.901	0.853	14
	$R_M^0 = 3.133 + 1.353 \chi^v$	0.807	0.854	14
	$R_M^0 = 1.509 + 1.136 \chi^v$	0.827	0.667	14
	$R_M^0 = 1.215 + 0.771 \chi^v$	0.689	0.698	14

The analysis of these results indicates that the proposed mathematical models can correctly represent the relationship between the retention parameters of the investigated compounds on silica gel and different topological indices (Randić connectivity index) calculated for various compound solely from the molecular structure. These models are suitable for prediction of the retention of structurally similar compounds under the same chromatographic conditions.

CONCLUSION

Experimentally obtained RP R_M^0 values depend on the nature of organic modifier in the mobile phase. A linear relationship between R_M^0 and slope, S , values was found for all mobile phases. Satisfactory linear correlation was obtained between the retention constants and $A\log P$, $C\log P$, $ACD\log P$, $\log P_{Kowin}$, $X\log P$ and $I\log P$. According to the correlation coefficients, R_M^0 is a useful property for evaluation of the relative lipophilicity of the examined compounds.

The correlations between the retention constants, R_M^0 , and selected lipophilicity parameter (different $\log P$ values) of the solutes were expressed by multiparametric equations of high statistical significance, indicate that these models can be used to predict the retention constants of these molecules.

QSRR studies prove to be useful for retention prediction and for finding the relevant structural descriptors (Randić connectivity index) for the investigated compounds.

REFERENCES

1. Kodoma, T., Ding, L., Yoshida, M., Yajima, M. *J. Mol. Catal., B Enzym.* 2001, 11, 1073-1078.
2. Navarro, S., Vela, N., Giménez, M.J., Navarro, G. *Sci. Total Environ.* 2004, 329, 87-97.
3. Dross, K.P., Mannhold, R., Rekker, R. F. *Quant. Struct-Act Relat.* 1992, 11, 36-44
4. Dross, K.P., Rekker, R. F., Vries, G., Mannhold, R., *Quant. Struct-Act Relat.* 1999, 18, 549-557.
5. Perišić-Janjić, N., Jovanović, B. *J. Planar Chromatogr.* 2003, 16, 71-75.
6. Jevrić, L., Koprivica, G., Mišljenović, N., Jovanović, B. *Acta Periodica*, 2010, 41, 159-168.
7. Kaliszan, R.J. *Chromatogr. B.* 1998, 715, 229-244.
8. Braumann, K. *Trends Anal. Chem.* 1999, 18, 36-46.
9. Wang, Q. S., Zhang, L. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* 1999, 22, 1-14.
10. G. Bončić-Caričić, Ž. Tadić and D. Jeremić: Electron impact mass spectrometry of some 2,4,6-substituted *s*-triazines. Effect of the ring size. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.* **47** (1983) 451-454.

11. G. Bončić-Caričić, B. Jovanović and D. Jeremić: Electron impact mass spectrometry of some 2,4,6-substituted *s*-triazines. Effect of α - and β -substitution. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.* **47** (1983) 455-458.
12. Chou, J., Jurs, P. C. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1979, 19, 172-178.
13. Perišić-Janjić, N., Đaković-Sekulić, T., Jevrić, L., Jovanović, B. *J. Planar Chromatogr.* 2005, 18, 212-216.
14. Interactive Analysis log *P* Predictor, www.logp.com
15. Kaliszan, R., Markuszewski, M. *J. Chem. Anal. (Warsaw)*, 2003, 48, 373.
16. Kawashima, Y., Ikemoto, T., Horiguchi, A., Hayashi, M., Matsumoto, K., Kawarasaki, K., Yamazaki, R., Okuyama, S., Hatayama, K. *J. Med. Chem.* 1993, 36, 818-819.
17. Randić, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 6609.
18. Devillers, J., Balaban, A. T. „Topological Indices and Related Descriptions in QSAR and QSPR,, Gordon and Breach Science Publisher, The Netherlands 1999.
19. Ekiert, L., Bojarski, J., Mokrosz, J. L. *Wiad. Chem.* 1986, 40, 65.



TRACEABILITY IN THE FOOD CHAIN

RAZVOJ SISTEMA SLJEDIVOST U PRERADI HRANE

Grujić R.¹, Bošković G.², Grujić I.

¹University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik

²Ministry of Health Republic of Serbia, Department of Sanitary Inspection Sombor

¹Univeritet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik

²Ministarstvo zdravlja Srbije, Odeljenje sanitarne inspekcije, Sombor

Abstract

In accordance with new national regulations all the actors involved in the food industry could implement information systems that prove the safety and quality of their food products and offer the means to trace products along the whole production chain, from the primary producer until the final consumer. The benefits of introducing a food safety control and traceability system are: Improvement of hygiene in food processing, handling and distribution processes through continuous sampling, testing and monitoring of food safety and quality along the whole supply chain; Access provision to information concerning food and ingredients; Enforcement of labelling and product identification (food authenticity); Identification and quick response to food safety incidents; Prevention of food wastage.

This paper presents results of implementation traceability system in two different food processing unit (sausage production and biscuit production) as part of HACCP system and quality system.

Keywords: traceability, food safety, HACCP, food chain

Izvod

U skladu sa nacionalnim propisima, svi učesnici u prehrambenoj industriji moraju posjedovati sistem za unapređenje bezbjednosti i kvaliteta svojih proizvoda i sistem za praćenje proizvoda u cijelom proizvodnom lancu, od primarnog proizvođača do krajnjeg potrošača. Koristi od uvođenja sistema za upravljanje bezbjednosti i sistema za praćenje proizvoda su sljedeće: unapređenje higijene u procesu proizvodnje hrane; upravljanje procesima kroz sistem kontinuiranog uzorkovanja; mjerenje i monitoring bezbjednosti i kvaliteta kroz cijeli lanac snabdjevanja hranom; razvoj baza sa podacima o sastojcima i proizvodima; unapređenje označavanja i identifikacije proizvoda (utvrđivanje porijekla proizvoda); otkrivanje incidentnih situacija u vezi sa bezbjednosti hrane i brzo preduzimanje potrebnih mjera; smanjenje škarta u procesu proizvodnje.

U ovom radu su prikazani rezultati primjene sistema sledljivosti u dva tipa fabrika prehrambene industrije (izrada kobasica i izrada biskvita) kao dio HACCP sistema i sistema upravljanja kvalitetom.

Ključne riječi: sljedivost, bezbjednost hrane, HACCP, lanac hrane/ishrane hranom

Uvod

Glavni motiv za uvođenje sistema sljedivosti (engl. *traceability*) u preduzećima u prehrambenom lancu jeste briga za bezbjednost hrane i poštovanje postojećih propisa iz ove oblasti. Međutim, postoje i niz drugih razloga za to: utvrđivanje porijekla proizvoda (engl. *Food Authentication*), utvrđivanje porijekla sastojaka proizvoda, osiguranje kvaliteta u procesu proizvodnje i manipulisanja sa hranom, provjera podataka označenih na deklaraciji proizvoda, utvrđivanje kalibracije tokom prerade i skladištenja prehrambenih proizvoda, upravljanje procesom i logistička podrška, razvoj procesa i informisanje potrošača. Ovo su oblasti, prema mišljenju više autora (Scinichi, 2004; Furners, 2006; Verdenius, 2006; Horacek i sar., 2010) u kojima će sistem sljedivosti u budućnosti biti neophodan, pa čak i obavezan.

Novi propisi, koji se odnose na bezbjednost hrane (EU Uredba 178/2002; Zakon o hrani BiH (Službeni glasnik Bosne i Hercegovine, br. 50/2004) i Zakon o hrani Republike Srpske (Službeni glasnik Republike Srpske" broj 49/09), od fabrika koje se bave proizvodnjom i preradom prehrambenih proizvoda, prije svega, zahtijevaju obaveznu primjenu HACCP sistema, analizu rizika, identifikaciju (sljedivost) i opoziv proizvoda sa tržišta u slučaju incidentnih situacija. Sljedivost je sastavni dio standarda koji definišu kvalitet i bezbjednost proizvoda (ISO 22000:2005; ISO 9000:2008).

Sljedivost je novi pojam nastao pod pritiskom iskazanih zahtjeva potrošača i obaveze uvažavanja službenih propisa u prehrambenom lancu (od mjesta proizvodnje do mjesta prodaje), a u cilju podrške kvalitetu, bezbjednosti i razvoju infrastrukture za proizvodnju, preradu i distribuciju prehrambenih proizvoda (Furners, 2006; Laube i sar., 2010). Drugim riječima, potreba za praćenjem (sljedivosti) je primarno proizašla iz zahtjeva potrošača i državnih tijela u vezi sa bezbjednosti hrane, higijenom u poslovanju sa hranom i porijeklom hrane (engl. *authenticity*). Ovaj zahtjev je nastao zbog opravdanog straha potrošača od rizika za njihovo zdravlje, koje može biti ugroženo patogenim mikroorganizmima, koji potiču od bolesnih životinja, kao što su *Salmonella*, *Listeria*, *Clostridium* i *E.coli* 0157, i prionima, koji su uzročnici nastanka *bovine spongiform encephalitis* (BSE), ali i zbog rizika povezanih sa genetski modificovanom hranom. Evropska agencija za bezbjednost hrane je, na svojoj web stranici, navela niz primjera koji se odnose na potrebu opoziva proizvoda sa tržišta (EFSA, 2011). Trovanje kokošijeg mesa dioksinom 1998 i 2003 godine u Belgiji, te 2011 u Njemačkoj; zatim pojava BSE (1996. godine), ptičija gripa (2004. u Aziji i 2006 u Evropi) (Arrivé group, 2008) i ugrožavanje bezbjednosti konzumiranja mesa se smatraju povodom za uvođenja pojma sljedivost u nove propise u Evropskoj uniji (*Regulation 178/2002*) i svijetu. Opasnosti po zdravlja ljudi u lanac ishrane mogu ući na različite načine: preko stočne hrane (dioksin), u fabrikama stočne hrane (bakterije), preko tkiva živih životinja (virusi ptičijeg gripa), preko gotovih proizvoda (u svim fazama proizvodnje, skladištenje i prodaje).

U preduzećima koja već koriste HACCP sistem, najveći problem za potpunu implementaciju sistema upravljanja bezbjednošću hranom, predstavlja nemogućnost da potpuno i na adekvatan način ispune zahtjeve vezane za identifikaciju i sljedivost proizvoda. Navedeni propisi zahtijevaju organizovanje praćenja proizvoda u oba pravca (unaprijed i unazad duž lanca hrane/ishrane). Osnovni razlog za postojanje ovog problema je u tome što veliki broj sirovina različitog porijekla učestvuje u izradi jednog proizvoda, sa jedne strane, i što se relativno mali broj jedinica pakovanja istog proizvoda distribuira u veliki broj prodajnih objekata. Do sada

primjenjivane metode označavanja i praćenja proizvoda u fabrikama ne obezbjeđuje sve potrebne informacije i potencijalno mogu predstavljati problem u slučaju da se javi potreba za opozivom određenog proizvoda. Kroz ovaj rad autori žele da naglase potrebu ispunjenja važećih propisa, sa jedne strane, i da ukažu na pravce djelovanja i metode koje preduzećima u prehrambenoj industriji stoje na raspolaganju da bi uspostavila efikasan sistem sljedivosti, a ako se za to ukaže potreba i najbrži način opoziva vlastitih proizvoda sa tržišta.

Zadaci sistema sljedivosti

Kao rezultat navedenih potreba i zahtjeva za obezbjeđenje sljedivosti razvijen je određeni broj upustava vezanih za primjenu sljedivosti u praksi. U svijetu postoje određene institucije čiji je zadatak praćenje prehrambenih proizvoda u lancu hrane/ishrane i unapređenje sistema sljedivosti. Ovakavi modeli sistema sljedivosti u svijetu imaju praktičnu primjenu za određene grupe proizvoda, ali postoje i kategorije proizvoda za koje je, iz određenih razloga, to mnogo teže realizovati u praksi. Bilo je više pokušaja da se razvije sistem sljedivosti (praćenja) za specifične sektore proizvodnje, ali je problem nastao kada je trebalo povezati više lanaca proizvodnje koji prate izradu većeg broja sastojaka i sirovina različite prirode i različitog porijekla, koji se ugrađuju u određeni višekomponentni proizvod, kao što je slučaj kod izrade proizvoda od mesa.

Prerađivačka industrija i distribucija hrane u budućnosti će se sve više integrisati i time dobijati globalnu dimenziju. Harmonizacija sistema sljedivosti se zahtijeva kao preventivna mjera u cilju sprečavanja ili izbjegavanja haotičnog, nekontrolisanog stanja, koje može nastati kao posljedica nedostatka kompatibilnosti i efikasnosti sistema upravljanja. Da bi se obezbjedio adekvatan, uređen i kontrolisan sistem poslovanja, zahtijeva se ustanovljenje sistema sljedivosti koji može primati i povezati relativno veliki broj informacija i koji istovremeno omogućava efikasan prenos informacija putem savremenih elektronskih sistema i komunikacionih mreža u sistemu poslovanja.

Uvođenja i primjena sistema sljedivosti unutar lanca snabdijevanja hranom može biti korisno za:

- izbjegavanje incidentnih situacija vezanih za bezbjednost hrane,
- uspostavljanje programa nadzora rezidua kontaminenata u hrani,
- provođenje procjene rizika povezanih sa hranom, provođenje zahtjeva za deklarisanje i označavanje prehrambenih proizvoda,
- pravovremeno otkrivanje i eliminisanje falsifikata prehrambenih proizvoda i zaštita brendova,
- sprečavanje gubitaka u poslovanju sa hranom uz istovremeno obezbjeđenje veće količine hrane pogodne za ishranu ljudi,
- obezbjeđenje higijene mesa i proizvoda od mesa,
- smanjenje rizika od bioterorizma.

Sistemi sljedivosti mogu imati brojne funkcije u prehrambenom lancu, zato što omogućavaju prikupljanje i obradu sljedećih informacija: informacije o prehrambenom proizvodu kao predmetu identifikacije, pratećih informacija o predmetu identifikacije, informacije o procesu,

kao i uspostavljanje komunikacionog linca koji omogućava pristup informacijama i njihovo korištenje (Verdenius, 2006). Kada se za to ukaže potreba, sistem sljedivosti pruža mogućnost brzog i jednostavnog identifikovanja proizvoda na osnovu odgovarajuće dokumentacije koja prati kretanje proizvoda, omogućava provjeru porijekla tog proizvoda i sastojaka korištenih za njegovu izradu, utvrđivanje karakteristika kvaliteta proizvoda i proizvodnog procesa, ili eventualno odstupanje od očekivanih vrijednosti. Sve provedene aktivnosti treba da budu dokumentovane, a prikupljene informacije da se, na kraju, analiziraju na odgovarajući način. Da bi se navedene funkcije sljedivosti u potpunosti realizovale, potrebno je, obezbijediti specifične tehničke sisteme kao podršku (Shinichi, 2004; FMRIC, 2008).

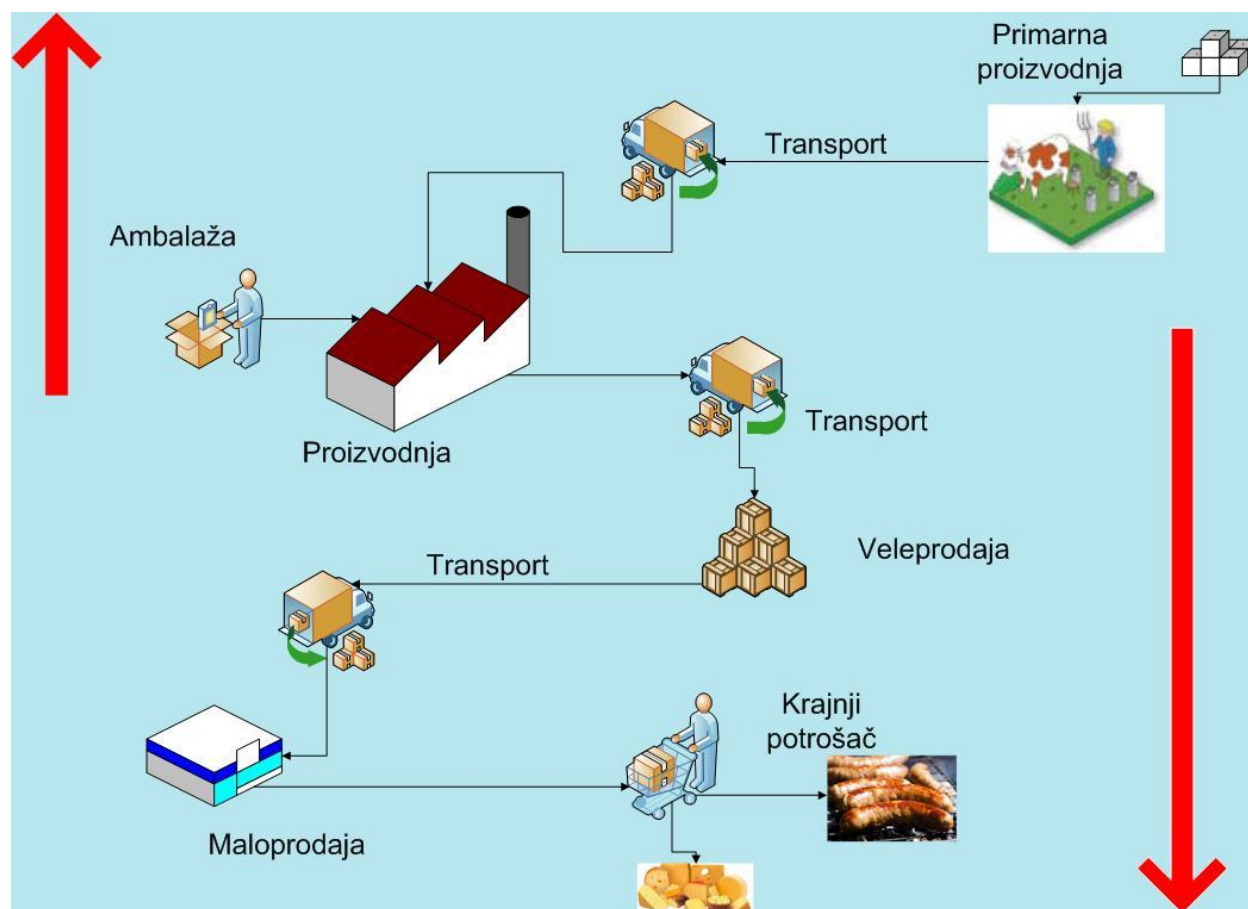
Sistem sljedivosti nije ograničen samo na bezbjednost hrane i uvažavanje odgovarajućih zakonskih propisa. Kao značajna korist od uvođenja sljedivosti može se izdvojiti smanjenje gubitaka uzrokovanih dodatnim troškovima povezanim sa problemima u transportu ili zbog prekoračenja ugovorenih rokova za realizovanje proizvodnje i slično. U sistemu upravljanja kvalitetom u proizvodnji hrane, sistem sljedivosti može pomoći da se uvidi i bolje razumije potreba za aktivnostima usmjerenim prema poboljšanju kvaliteta proizvoda.

Sistem sljedivosti omogućava da se za dati prehrambeni proizvod ili proces utvrde sve sirovine i svi sastojci koji su ušli u proizvod/proces, a za date sirovine ili sastojke da se utvrde svi procesi i proizvodi u koje je otišao/ugrađen. U prehrambenom lancu ima mnogo linkova, što traži da se prikupe podaci za svaki link i da su oni na odgovarajući način u sistemu informisanja povezani sa proizvodom.

Praktična iskustva u svijetu potvrđuju da su principi sljedivosti u proizvodnji svježeg mesa efikasni, samo ako se primjenjuju od strane svih učesnika u lancu hrane/ishrane (Arrive group, 2008). Proizvodi od mesa su izrađeni od velikog broja različitih sirovina i sastojaka, tako da su sistemi za praćenje proizvoda od mesa vrlo složeni i komplikovani.

Načela na kojima se zasnivaju sistemi sljedivosti

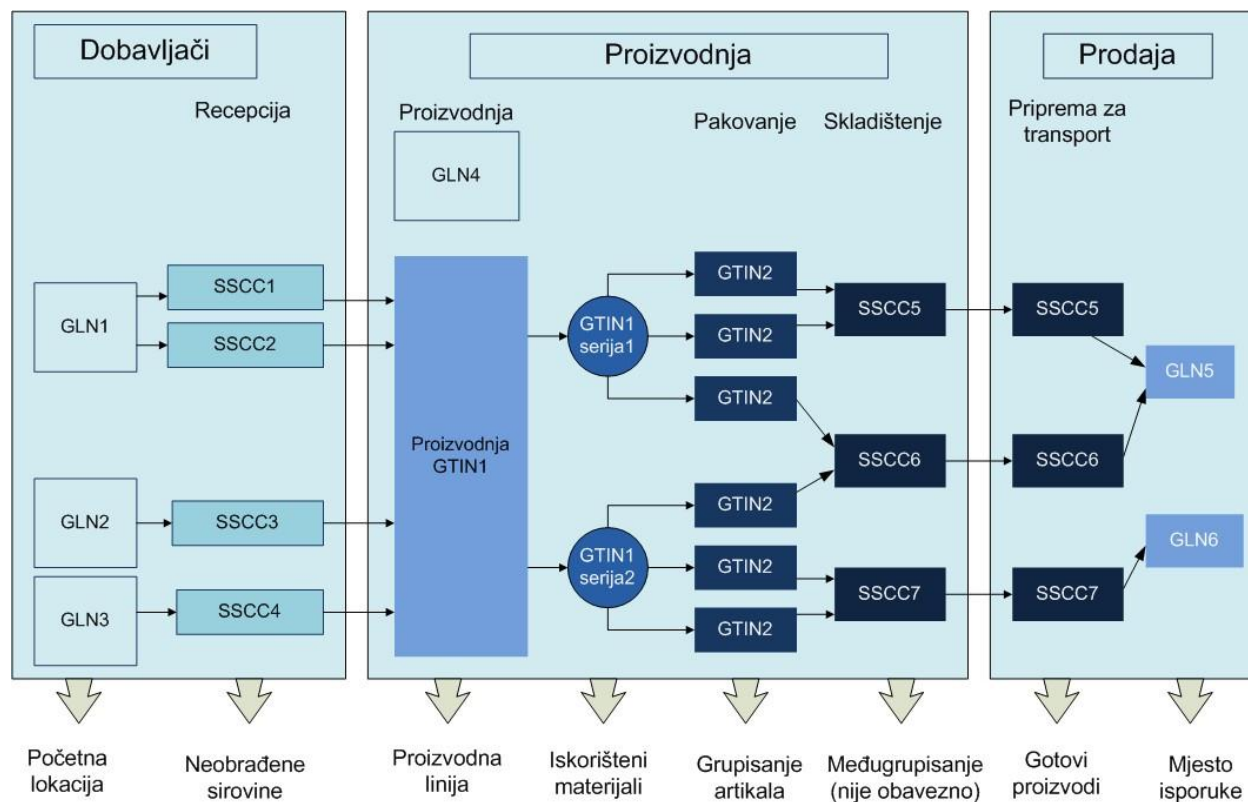
Označavanjem serije proizvoda, identifikovanjem svake jedinice proizvoda i evidentiranjem svih destinacija na koje je grupa proizvoda iz te serije otpremljena, pruža mogućnost da se lako identifikuju i pronađu svi proizvodi čija je ispravnost ili bezbjednost konzumiranja predmet provjere, a što je posebno važno u slučaju rizika od kontaminacije prehrambenih proizvoda. Svi proizvodi za koje se ukaže potreba, mogu se lako vratiti iz prodajnih objekata u koje su otpremljeni, pa čak i kupci mogu biti pozvani da vrate proizvod koji su već kupili. Sljedeći korak u ovom postupku jeste upotreba prikupljenih informacija, ne samo za konsultacije kao posljedično djelovanje, već naprotiv, za aktivno upravljanje procesom. U skladu sa prethodno navedenim, zahtijeva se da sve relevantne informacije, koje mogu uticati na održivost prehrambenih proizvoda, budu evidentirane (na primjer: temperatura, relativna vlažnost, koncentracija gasa, mikrobiološka kontaminacija itd).



Slika 1. Sljedivost prehrambenih proizvoda u lancu snabdjevanja hranom

Vodič za praktičnu primjenu sistema sljedivosti treba da obuhvati: dobru praksu obezbjeđenja sljedivosti kroz opšte smjernice za prehrambenu industriju, kao i za pojedine sektore, softverski alat za snimanje i ažuriranje informacija o proizvodu, riječnik izraza koji se koriste u različitim sektorima prehrambene industrije (FSA, 2002; FSA of Ireland, 2010). Da bi se navedene aktivnosti mogle primijeniti na adekvatan način u svijetu je uveden određen broj standarda, koji definišu redoslijed aktivnosti koje treba preduzeti tokom identifikacije i tokom praćenja proizvoda (MIL-STD-498, IEEE/EIA 12207, ISO/IEC 12207, GS1 itd. Globalni standard GS1 zadovoljava poslovne (uključujući pravne) i tehničke zahtjeve (GS1 Team, 2010). On se odnosi na cijeli lanac snabdjevanja i može se primijeniti na bilo koji proizvod ili vrstu roba. Ovaj standard se trenutno primjenjuje u više od 150 zemalja u svijetu. Ovaj standard definiše minimum zahtjeva koje preduzeće treba da ispuni. Upotrebom GS1 standarda omogućeno je praćenje proizvoda širom svijeta, ali svako preduzeće može samo da uspostavi svoj sistem praćenja unutar preduzeća (na primjer, unutar fabrike za izradu prehrambenih proizvoda). Da bi, na bilo kom nivou, funkcionisao sistem sljedljivosti potrebno je da se zadovolje njegova osnovna načela: jedinstven sistem identifikovanja, prihvatanje i čuvanje podataka, upravljenje vezama i komunikacija podacima.

Identifikaciji i sljedivosti se posvećuje posebna pažnja zbog: pružanja validnih informacija o proizvodu namijenjenih svim korisnicima datih proizvoda; utvrđivanje mogućih problema vezanih za bezbjednost proizvoda i preduzimanje odgovarajućih preventivnih i korektivnih mjera u vezi sa njima; upravljanje zalihama u skladištima i opoziv proizvoda sa tržišta. Ovi principi se ne odnose samo na proizvode prehrambene industrije, već na bilo koju vrstu proizvoda i roba sa kojima se manipuliše tokom njihovog životnog vijeka.



Slika 2. Primjena standarda GS1 u fabrikama prehrambene industrije

Rezultati i diskusija

U radu je prikazan sistem sljedivosti koji se primjenjuje u dva preduzeća (čija imena iz razumljivih razloga nisu navedena): jedno preduzeće u oblasti konditorske industrije (Prilog 1), a drugo u oblasti prerade mesa (Prilog 2).

Vidljivo je da obadva preduzeća imaju uspostavljenu proceduru za praćenje i opoziv proizvoda sa tržišta u okviru HACCP sistema i sistema upravljanja kvalitetom. Postojanje i primjena ovih sistema u preduzećima djeluje na smanjuje mogućnosti od pojave incidentnih situacija (mada praksa pokazuje da i u najorganizovanijim fabrikama može doći do pojave problema!). Sistemi sljedivosti u oba preduzeća su složeni, zahtijevaju manuelno praćenje veoma velikog broja dokumenata i traže učešće velikog broja pojedinaca. U slučaju incidentnih situacija i potrebe za opozivom proizvoda sa tržišta, procedura, može trajati relativno dugo, bez obzira na njenu efikasnost.

Prilog 1. Postupak provođenja procedure „Identifikacije i sljedivosti proizvoda“ u preduzeću konditorske industrije

Postupak:

Proizvodi i procesi se identifikuju odgovarajućim etiketama, nalepnicama, identifikacionim kartonima na ambalaži i/ili kroz zapise, a koji su utvrđeni kroz ostale procedure, planove kvaliteta proizvoda i uputstva. Osnovni podaci za sledljivost su naziv proizvoda i datum upotrebljivosti proizvoda.

Procedura tj. praćenje sirovine od njenog ulaska u fabriku preko njene ugradnje u proizvod ili poluproizvod do izlaska gotovog proizvoda iz fabrike je strogo definisana i tačno propisana. Tako da u slučaju reklamacije postoji propisana procedura kojom se korak po korak može doći do svake sirovine po naosob i njene laboratorijske analize koja je ugrađene u taj proizvod.

Sirovina koja je praćena validnom dokumentacijom definisanom u specifikaciji (otpremnicom, izveštajem laboratorijske analize i proizvođačkom specifikacijom) može da uđe u fabriku, a po odobrenju (posle pregleda prateće dokumentacije) u magacin sirovina. Ona nakon toga podleže procesu uzorkovanja i hemijske analize u našoj laboratoriji (u nekim slučajevima ako procedura to nalaže i eksternim laboratorijama).

Nakon toga magacioner pravi **PRIMKU** za dospelu sirovinu – dokument koji u IS nosi broj **201** u koju unosi sledeće podatke:

- Količinu sirovine
- Oznaku šarže (po dogovoru to je broj otpremnice koja prati sirovinu)
- IS nakon toga sam dodeli **BROJ ŠARŽE** (za tu količinu pristigle sirovine)
- Datum proizvodnje
- Rok trajanja

Ove informacije prate datu sirovinu na svim sledećim dokumentima gde se ona pojavljuje.

No sirovina NE MOŽE da se trebuje u proizvodnju i koristi (tj. ugrađuje u proizvod) dok ne dobije status **USAGLAŠENE** tj. dok analiza interne laboratorije ne bude gotova.

Ako je sirovina usaglašena ona se prebacuje (fizički), u potrebnoj količini, u proizvodnju i praćena je dokumentom **INTERNI PRENOS SIROVINA** koji u IS nosi broj **227** (kao izlaz iz Magacina sirovina) odnosno **206** (kao dokument ulaza u proizvodnju). Rukovodilac proizvodnje pre nego što prihvati (proknjiži) ulaz 206 proverava količinu, šaržu i sve ostale podatke koji prate sirovinu i tek tada proknjiži trebovanje i tek tada je ta sirovina zaista u pripremnom magacinu proizvodnje.

Po Komercijanom nalogu Rukovodilac proizvodnje u IS raspisuje **RADNI NALOG** tj. dokument pod brojem **801** (ili **802** ako se radi o radnom nalogu za poluproizvode). Prilikom raspisa radnog naloga dodeljuje se broj šarže za proizvod koji će po njemu biti proizveden. Dokument 801 kada se «podigne» na stat 4 (tzv. Radni nalog raspisan za proizvodnju) sam generiše **TREBOVANJE** za potrebnu (po normativu) količinu sirovina ili poluproizvoda. To su dokumenta **220** (za sirovine) i **243** (za poluproizvode). Trebovanja su dokumenta koja mogu da se koriguju (količine) na osnovu potrošnje i na njih se sa **INTERNOG PRENOSA SIROVINA** prenose svi podaci o potrošenoj sirovini tog dana za taj proizvod ili poluproizvod.

Kada je proizvodnja završena vrši se primopredaja proizvoda u Magacin gotovih proizvoda **PRIMOPREDAJNICOM** tj. dokumentom pod brojem **204** u IS. Primopredajnica je dokument koji je striktno vezan za određeni Radni nalog. Prilikom generisanja primopredajnice pored količine upisuje se i datum proizvodnje proizvoda. Tek kada je magacioner primio dokument i proknjižio ga stanju (zalihe) u Magacinu gotovih proizvoda se povećavaju za predatu količinu. Tako da kada se izvuče kartica po proizvodima u magacinu sirovina izlistaju se zalihe traženog proizvoda po šaržama (a time i datumima proizvodnje).

Sledeći korak je isporuka proizvoda kupcu. **KOMERCIJALNA OTPREMNICIJA** koju formira likvidator prodaje na osnovu narudžbine je dokument u IS pod brojem **309,310 i 322** (u zavisnosti od tržišta). Kada se taj dokument proknjiži on automatski generiše **MAGACINSKU OTPREMICU** tj. dokument pod brojem **250**. Na tom dokumentu su prenešene količine koje se otpremaju s tim da magacioner treba da naznači iz koje šarže datu količinu proizvoda utovara u kamion kupca. Na osnovu tog dokumenta formira se **FAKTURA** koja i prati isporuku i to je dokument u IS pod brojem **305,307 ili 311** u zavisnosti od tržišta gde se prodaje proizvod (domaće, izvoz). Na samom ovom dokumentu aktiviranjem funkcije "specifikacija šarži" dobija se izveštaj iz kojih šarži je data količina distribuirana.

Dakle praćenjem datuma proizvodnje koji je utisnut na ambalažu kao i dokumenata koji idu uz isporuku i informacija koji svaki od njih nosi može se u suprotnom smeru doći do početne sirovine.

Prilog 2. Šematski prikaz postupka provođenja procedure „Identifikacije i sljedivosti proizvoda“ u preduzeću industrije prerade mesa

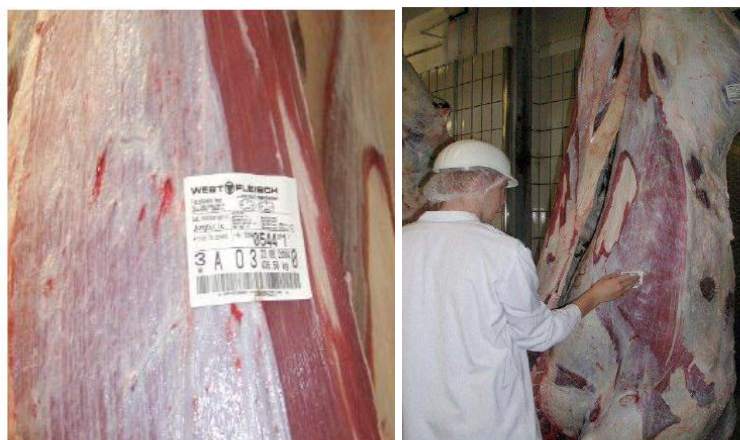
Potrební dokumenti	Proces	Načinjeni dokumenti
Otpremnica dobavljača → Analitički sertifikat za sirovine → Nalaz mikrobiološke analize →	PRIJEM SIROVINA	Prijemnica sa brojem → Oznaka na paleti sa brojem prijemnice →
Otpremnica dobavljača → Analitički sertifikat za repromaterijal →	PRIJEM REPROMATERIJALA	Oznaka na paleti sa brojem prijemnice →
	SKLADIŠTENJE	Zapis temperature sa komora I →
	PANDLOVANJE MESA	Karta mašine za prosijavanje →
	MLJEVENJE MESA I PRIPREMANJE MESNOG TIJESTA	Lista utroška sirovina → Evidencija rada → Izveštaj o stanju higijene u pogonu →
	BARENJE; STERILIZACIJA; KUHANJE	Zapis temperature →
	HLAĐENJE	Evidencija rada → Izveštaj o stanju higijene u pogonu →
	PAKOVANJE	Evidencija rada →
	TRANSPORT	Otpremnica kupcu → Evidencija rada → Izveštaj o stanju higijene u pogonu →

Primjena sistema sljedivosti poslužiće preduzećima u sektoru prehrambene industrije kao alat u okviru drugih poslovnih sistema:

- upravljanje kvalitetom,
- upravljanje rizikom,
- upravljanje informacijama,
- upravljanje logističkim tokovima,
- razvoj upravljačkih zahtjeva i
- obezbjediti im određenu komercijalnu prednost.

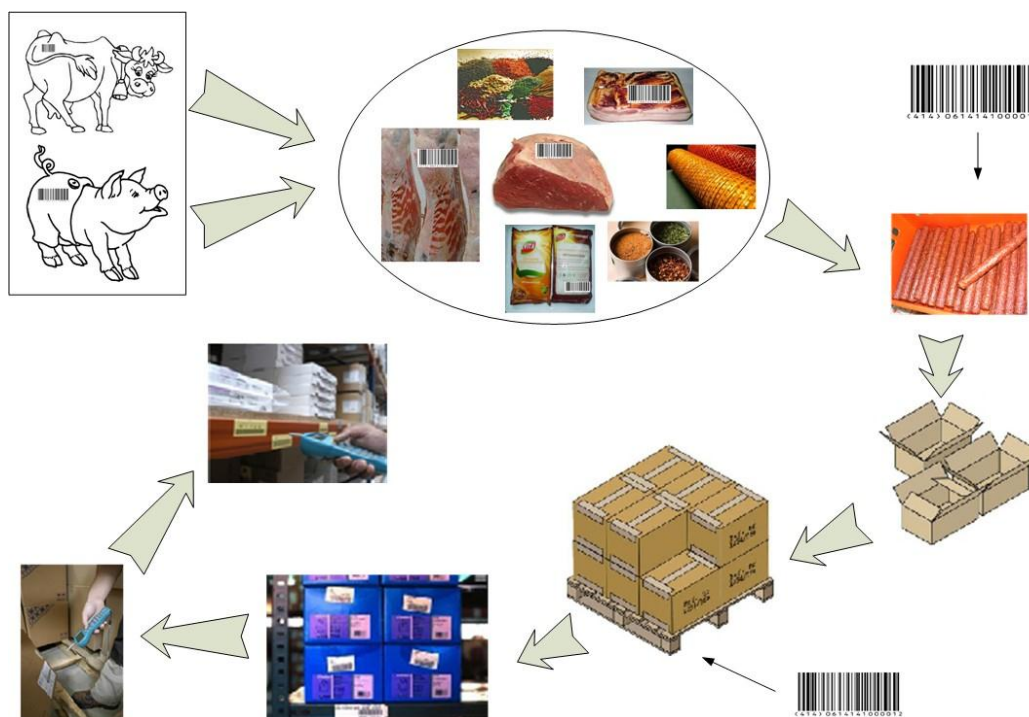
Sistem sljedivosti, sam po sebi, ne poboljšava kvalitet/bezbjednost hrane, već uspostavlja transparentnost potrebnu za provođenje efikasne kontrole. Sljedivost treba da bude sastavni dio sistema upravljanja kvalitetom i bezbjednošću hrane i treba da proizvođaču omogući upravljanje sa navedenim sistemima istovremeno. Sljedivost znači preuzimanje inicijative u rješavanju identifikovanih problema, za razliku od dosadašnje prakse posljedičnog djelovanja. Sljedivost je uvijek povezana sa kontrolom rizika i upravljanjem kriznim situacijama, a što je veoma važno kada je riječ o mogućem riziku za bezbjednost hrane.

Usvajanje jedinstvenog sistema klasifikacije i označavanja proizvoda i mjesta (lokacija) omogućava preduzećima da brzo uspostave vezu sa sirovinama i lokacijama sa kojih su došle, odnosno proizvoda i lokacija na koje su proizvodi otišli. Na slici 3 dat je primjer označavanja polutke i komada mesa pomoću bar koda (*bar code*). Trgovačka preduzeća kod nas su, za sada, zainteresovana za označavanje samo gotovih proizvoda, međutim ona trebaju pokazati veći interes i za označavanje, pa time i praćenje izrade tih proizvoda i treba pokazati veći interes za porijeklo i bezbjednost sirovina ugrađenih u gotovi proizvod. Nažalost, još uvijek je prehrambena industrija jedino odgovorna za svoje proizvode i jedino ona mora dokazivati porijeklo sirovina i slijediti svoje proizvode kako unazad tako i unaprijed. Ne treba zaboraviti da je prehrambena industrija samo jedna karika u lancu snabdjevanja i da svi učesnici u lancu imaju obavezu osiguranja kvaliteta i bezbjednosti prehrambenih proizvoda i time imaju obavezu učešća i u sistemu identifikacije i sljedivosti proizvoda.



Slika 3. Primjer postavljanja GS1-128 bar koda na komad mesa i govedu polutku

Primjena informacionih tehnologija i savremenih sistema, kakav predpostavlja primjena standarda GS1, ubrzavaju proces traženja sumnjivih sirovina, sumnjivih proizvoda i nalaženje puteva kojima su sirovine došle, odnosno nalaženje puteva kojima su proizvodi otišli iz fabrike. To omogućava brzo nalaženje prodajnih mjesta i pojedinaca koji su kupili sumnjivi proizvod. Jedan od mogućih sistema sljedivosti i brzog identifikovanja sumnjivih proizvoda je prikazan na slici 4 (Slika 4).



Slika 4. Praktični primjer sistema sljedivosti u proizvodnji kobasica

Zaključak

Uvođenje sistema sljedivosti u prehrambeni lanac ima za cilj izgradnju povjerenja potrošača u bezbjednost i kvalitet hrane i sastojaka hrane, što će rezultirati povećanjem prodaje proizvoda, zapošljavanjem prerađivačkih kapaciteta i povećanjem broja zaposlenih. Pored toga, primjena efikasnog sistema za identifikaciju i praćenje proizvoda, odnosno sistema za opoziv/povrat proizvoda povećaće povjerenje i interes stranih kupaca za domaćim proizvodima i što će rezultirati povećanjem izvoza. Uspostavljanje efikasnog sistema sljedivosti jeste zakonska obaveza i mjera koja se mora ispuniti na putu ka evropskim integracijama.

Koristi od sistema sljedivosti u poslovanju sa prehrambenim proizvodima su:

- unapređenje bezbjednosti hrane,
- unapređenje kvaliteta usluga,
- očuvanje vrijednosti kroz smanjenje gubitaka u toku proizvodnje,
- jednostavnija logistička podrška.

Acknowledgements

Finansijsku pomoć za realizaciju ovih istraživanja kroz projekat „Razvoj sistema sljedivosti u preradi i distribuciji hrane“ pružilo je Ministarstvo nauke i tehnologije Republike Srpske.

Literatura

Arrivé group Traceability. 2008. Implementation Case Study, *GS1 2008, Brisel*

European Food Safety Authority. 2011. Web sajt <http://www.efsa.europa.eu/>

Regulation (EC) No 178/2002 of the European Parliament and of the Council laying down the general principles and requirements of food law, establishing the European Food Safety Authority and laying down procedures in matters of food safety (OJ L 31, 1.2.2002, p. 1). EC. 2010. Guidance on the implementation of articles 11, 12, 14, 17, 18, 19 and 20 of regulation (EC) n° 178/2002 on General food law

FMRIC. **2008**. Handbook for Introduction of Food Traceability Systems (Guidelines for Food Traceability), Second edition (2007), Revision Committee on the Handbook for Introduction of Food Traceability Systems, www.fmric.or.jp/trace/en/

Food Safety Authority of Ireland. **2010**. Guidance Note No. 10 Product Recall and Traceability (Revision 2), ISBN 0-9540754-9-8, Dublin

Food Standards Agency. **2002**. Traceability in the Food Chain, A preliminary study, London

Furness A., Osman K.A. **2006**. Developing traceability systems across the food supply chain: an overview. In Improving traceability in food processing and distribution, Editors: Smith I., Furness A., pp 03-25, Woodhead Publishing in Food Science, Technology and Nutrition, Cambridge and CRC Press Boca Raton, Boston, New York, Washington

GS1 GO Industry Engagement Team. 2010. Industry Engagement, Guide V1-19

Horacek M., Eisinger Elisabeth Papesch W. **2010**. Reliability of stable isotope values from meat juice for the determination of the meat origin, Food Chemistry, 118 (4) 910-914

JUS ISO 22000:2005. 2005. Sistemi menadžmenta bezbjednošću hrane – Zahtevi za svaku organizaciju u lancu proizvodnje hrane. Beograd

Laube I., Hird H., Brodmann P., Ullmann S., Schöne-Michling M., Chisholm J. Broll H. **2010**. Development of primer and probe sets for the detection of plant species in honey, Food Chemistry, 118 (4) 979-986

Shinichi K., Hiroshi N., Kazuo Y., Hiroshi S. **2004**. Traceability System for Manufacturer Accountability, Hitachi Review Vol. 53 (2004), No. 5, 250-255

SRPS ISO 9001:2008. (2008): Sistemi menadžmenta kvalitetom – Zahtevi

Verdenius F. **2006**. Using traceability systems to optimise business performance. In Improving traceability in food processing and distribution, Editors: Smith I., Furness A., pp 26-51, Woodhead Publishing in Food Science, Technology and Nutrition, Cambridge and CRC Press Boca Raton, Boston, New York, Washington

Xxxx Zakon o hrani, Službeni glasnik Bosne i Hercegovine, br. 50/2004.

Xxxx Zakon o hrani („Službeni glasnik Republike Srpske“ broj 49/09)

xxxx Implementing traceability in the food supply chain, CIES – The Food Business Forum - January **2005**



REMOVAL OF ETHYLENE OXIDE FROM WASTE GASES BY ABSORPTION

UKLANJANJE ETILEN OKSIDA IZ EMISIONIH GASOVA POSTUPKOM APSORPCIJE

Željko Grbavčić¹, Zorana Arsenijević², Boško Grbić², Nenad Radić², Radmila Garić-Grulović²,
Mihal Đuriš²

¹*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia*
Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia

¹*Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Srbija*

²*Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Srbija*
grbavcic@tmf.bg.ac.rs

Abstract

The object of this paper is experimental investigation of ethylene oxide (EtO) absorption in diluted aqueous solution of sulfuric acid in order to evaluate the applicability of this procedure and to obtain project parameters for industrial plant realization. The absorption is particularly suitable as a first level in purification treatment in the cases of high EtO concentrations in the emission gases. According to literature data, the basic parameter that defines the scrubber efficiency is the contact time. Contact time is the ratio of packing height in scrubber and velocity of gas mixture. To investigate characteristics of wet treatment in a broad range of contact time, a part of experimental studies were conducted in a system with two and with three scrubbers in series. The results of experimental tests show that a high degree of EtO removal can be achieved (>98%) when the contact time is sufficiently long (about 25 s). The process is effective until the concentration of formed glycol in the solution reaches a value of about 20%. The process is safe and there is no danger of ignition and explosion of a mixture of air and EtO although at the entrance to the scrubber EtO concentrations are significantly above the lower explosive limit.

Key words: ethylene oxide, removal, absorption

Izvod

Predmet ovog rada je istraživanje mogućnosti uklanjanja etilen oksida (EtO) iz emisionih gasova apsorpcijom u razblaženim vodenim rastvorima sumporne kiseline sa ciljem da se ocene mogućnosti primene ove tehnologije i prikupe podloge za projektovanje industrijskog sistema. Apsorpcija je naročito pogodan postupak kao prvi stepen prečišćavanja u slučajevima kada je emisiona koncentracija EtO veoma visoka. Prema podacima iz literature, osnovni parametar koji definiše efikasnost skrubera je vreme kontakta. Vreme kontakta je odnos visine sloja pakovanja i brzine strujanja gasne smeše. Eksperimentalno je ispitan uticaj vremena kontakta u vrlo širokom opsegu, a deo ispitivanja je sproveden u sistemu sa dva i tri skrubera u seriji. Rezultati eksperimentalnih ispitivanja su pokazali da se može postići visok stepen efikasnosti uklanjanja EtO (> 98%) pod uslovom da je vreme kontakta dovoljno dugo (oko 25 s). Proces je efikasan sve dok koncentracija glikola koji se formira u rastvoru ne dostigne vrednost od oko 20%. Proces je siguran i ne postoji opasnost od paljenja i eksplozije smeše vazduh-EtO, iako su koncentracije EtO na ulazu u skruber znatno iznad donje eksplozivne granice.

Ključne reči: etilen oksid, uklanjanje, apsorpcija

Uvod

Etilen oksid (EtO) je isparljivo organsko jedinjenje koje je našlo veliku praktičnu primenu. Primarno se koristi kao hemijski intermedijer za proizvodnju etilen glikola (antifriz), plastičnih masa i polimera i površinsko aktivnih agenasa. Takođe se koristi u proizvodnji glikol etara i etanolamina, kao i za sterilizaciju medicinskih, farmaceutskih i prehrambenih proizvoda. Karakteristike EtO prikazane su u Tabeli 1.

Tabela 1. Karakteristike etilen oksida (EtO)[1]

Molska masa	44.05 kg/kmol	Rel.gust. u gas. stanju (vazduh=1)	1.5
Tačka ključanja (760 mmHg)	11°C	Temperatura samopaljenja	429°C
Tačka topljenja (760 mmHg)	-111°C	Donja eksploz. granica u vazd.	3 vol%
Rel.gust.u tečnom stanju (voda =1)	0.9	Gornja eksploz. granica u vazd.	100 vol%
Napon pare (20°C)	146 kPa	Toplota reakcije oksidacije	29400 kJ/kg

Etilen oksid je veoma eksplozivan i zapaljiv gas u smeši sa vazduhom u granicama eksplozivnosti. Potpuno je mešljiv sa vodom, alkoholom, acetonom, benzenom, etrom, ugljentetrahloridom i većinom organskih rastvarača. Obzirom da je teži od vazduha, od izvora emisije se rasprostire neposredno iznad površine zemlje. Burno reaguje sa različitim jedinjenjima: jakim kiselinama, alkalijama, oksidantima, hloridima gvožđa, olova i aluminijuma, kao i sa oksidima gvožđa i aluminijuma, pri čemu nastaju termodinamički stabilni i uglavnom vrlo toksični produkti. Zagrevanjem preko 500°C EtO se razgrađuje uz pojavu vatre i eksplozije. Međutim, relativno je stabilan u vodenom rastvoru, ili razblažen sa ugljen dioksidom. U cilju smanjenja opasnosti od eksplozije, kada se koristi kao fumigant ili sterilizator, EtO se najčešće koristi u smeši sa CO₂.

Prema našim propisima (Pravilnik o graničnim vrednostima emisije (GVE), načinu i rokovima merenja i evidentiranju podataka, Sl. glasnik RS 30/97 i 35/97) etilen oksid spada u III klasu zagađujućih materija sa maksimalno dozvoljenom emisionom koncentracijom od 5 mg/m³ za emisiju veću od 0.025 kg/h.

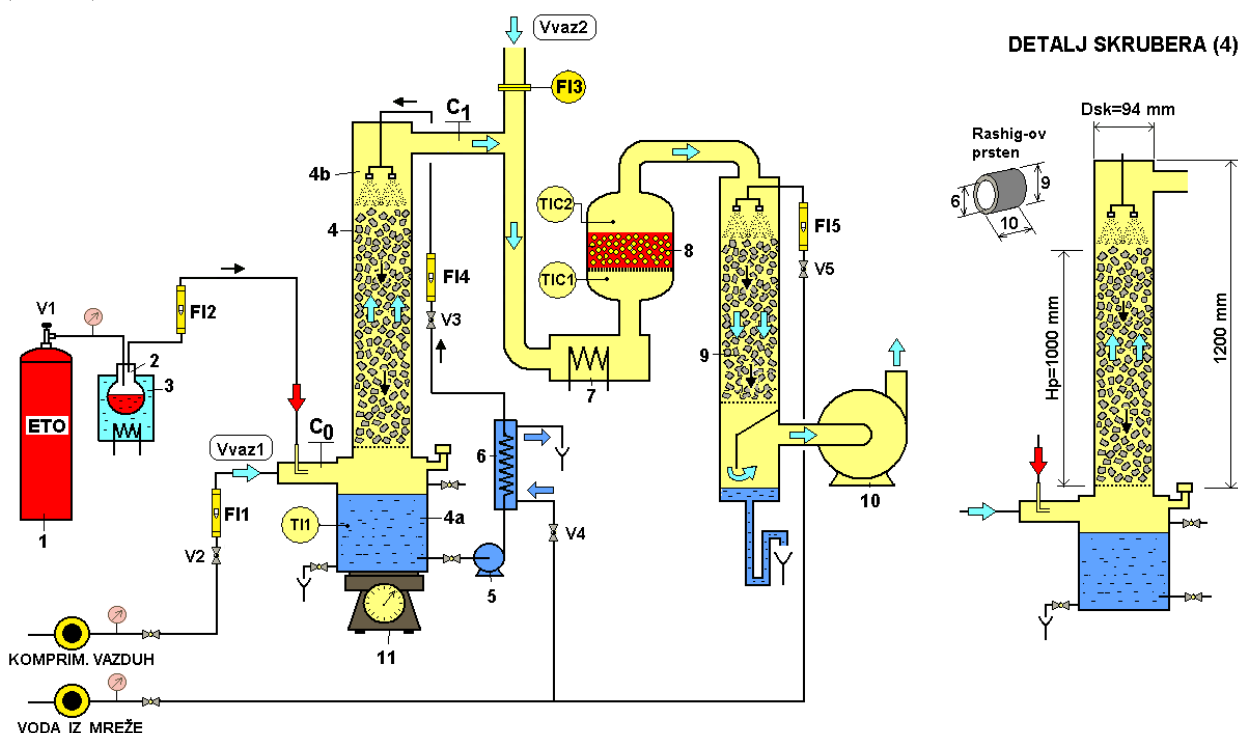
Rezultati i diskusija

Tehnologije koje se koriste za smanjenje emisije gasovitih polutanata su: apsorpcija u tečnosti, adsorpcija na čvrstoj površini, hemijska promena-prevođenje u neškodljiv (ili manje škodljiv) gas termičkiom ili katalitičkom oksidacijom i kriogena kondenzacija [2]. Izbor tehnologije prečišćavanja zavisi od više faktora kao što su: koncentracija ETO, potrebna efikasnost, kao i ukupni operativni i instalacioni troškovi. U specifičnim situacijama kada jedan tehnološki postupak ne može obezbediti zahtevani stepen uklanjanja polutanata moguće je kombinovati dve ili više različitih tehnologija u jednoj liniji za prečišćavanje, kao na primer mokro prečišćavanje, a potom katalitička oksidacija[3] ili adsorpcija na aktivnom uglju, a potom katalitička oksidacija i drugo [3-9].

Predmet ovog rada je eksperimentalno ispitivanje procesa apsorpcije EtO u razblaženom vodenom rastvoru sumporne kiseline u cilju ocene mogućnosti primene ovog postupka i dobijanja projektnih parametara za reallizaciju industrijskog postrojenja. Postupak apsorpcije je naročito pogodan kao prvi stepen prečišćavanja kada su u pitanju visoke koncentracije EtO u emisionim gasovima

Eksperimenti su izvršeni na pluindustrijskom postrojenju, šematski prikazanom na slici 1. Vazduh iz kompresora se uvodi u skruher (4) definisanim protokom (V_{vaz1}). EtO iz boce se upušta u isparivač (2), koji se nalazi u vodenom kupatilu na definisanoj konstantnoj temperaturi. Iz isparivača EtO se kao gas protokom (V_{eto1}) uvodi u ulaznu cev skruhera (4), gde se meša sa

vazduhom, tako da se na ulazu u skruber formira gasna smeša željene koncentracije (C_0 , sl.1). U skruberu se ostvaruje suprotnostrujni kontakt gasne smeše i tečnosti koja recirkuliše. Recirkulaciju tečnosti obezbeđuje cirkulaciona pumpa (5), a obzirom da tokom apsorpcije dolazi do povećanja temperature, na potisnom cevovodu nalazi se hladnjak (6). U skruberu dolazi do apsorpcije EtO u vodi, a potom do hidrolize EtO u glikol: $C_2H_4O + H_2O \rightarrow C_2H_4(OH)_2$. Ova reakcija je spora i može se katalizovati u kiseloj ili baznoj sredini ili u neutralnom vodenom rastvoru ili na povišenoj temperaturi. Najčešće se reakcija izvodi u kiseloj sredini, u 5% vodenom rastvoru H_2SO_4 . Skruber (4) je postavljen na vagu (11) u svrhu praćenja povećanja mase usled apsorpcije ETO u tečnosti skrubera, što je poslužilo za proveru proračuna. Skruber (4) je napunjen Rashig-ovim prstenima nominalne veličine $10 \times 9 \times 6$ mm (detalj na sl. 1). Vazдушna struja na izlazu iz skrubera se uvodi u usisni cevovod sistema za katalitičko prečišćavanje. Protok vazduha u sistemu za katalitičko prečišćavanje obezbeđuje ventilator (10). Na ovaj način se vazдушna struja na izlazu iz skrubera meša (razblažuje) svežim vazduhom (čiji je protok V_{vaz2}). Ovako formirana gasna smeša uvodi se u električni predgrejač (7) katalitičkog reaktora (8), gde se zagreva do temperature potrebne za iniciranje reakcije katalitičke oksidacije ($200^\circ C$).

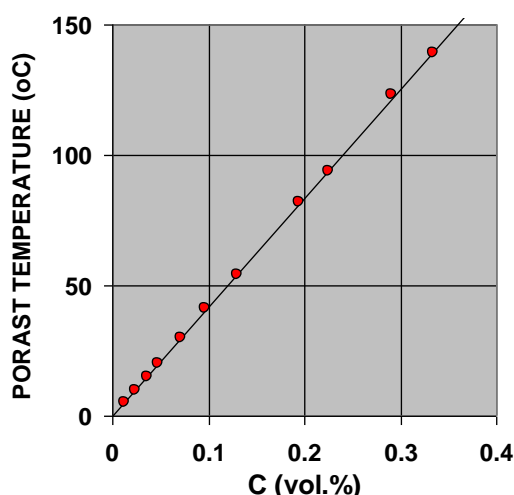


Slika 1. Tehnološka šema pilot postrojenja za uklanjanje EtO

1 - boca sa EtO; 2 - isparivač; 3 - vodeno kupatilo; 4 - skruber 1; 4a - rezervoar skrubera, nominalne zapremine 10 lit; 4b - mlaznice za raspršivanje tečnosti; 5 - cirkulaciona pumpa; 6 - hladnjak; 7 - električni predgrejač katalitičkog reaktora snage 9 kW; 8 - katalitički reaktor prečnika 200 mm, visina sloja katalizatora 100 mm, katalizator $PtAl_2O_3$ prečnika sfernih zrna 3.3 mm; 9 - skruber 2; 10 - ventilator; 11 - vaga; TIC1, TIC2 - indikacija i kontrola temperature; T11-indikator temperature; FI1, ..., FI6 - merači protoka; V1, ..., V5 - regulacioni ventili

Tokom procesa ova temperatura je konstantna, što obezbeđuje termokontroler TIC1. Sistem za katalitičko prečišćavanje gasova ima prvenstveno ulogu određivanja izlazne koncentracije EtO iz skrubera (4), budući da je porast temperature u sloju katalizatora (8) (razlika TIC2-TIC1) direktno proporcionalan koncentraciji EtO na ulazu u sloj katalizatora. Na osnovu ovog porasta temperature i poznatih vrednosti protoka vazduha za razblaživanje (V_{vaz2}) i protoka vazduha u skruber (V_{vaz1}) može se izračunati maseni protok EtO na izlazu iz skrubera, kao i koncentracija C_1 , na osnovu prethodno sačinjenog kalibracionog dijagrama pri protoku

vazduha od 50 m³/h (slika 2). Gasovi iz katalitičkog reaktora (8) se propuštaju kroz drugi skruber



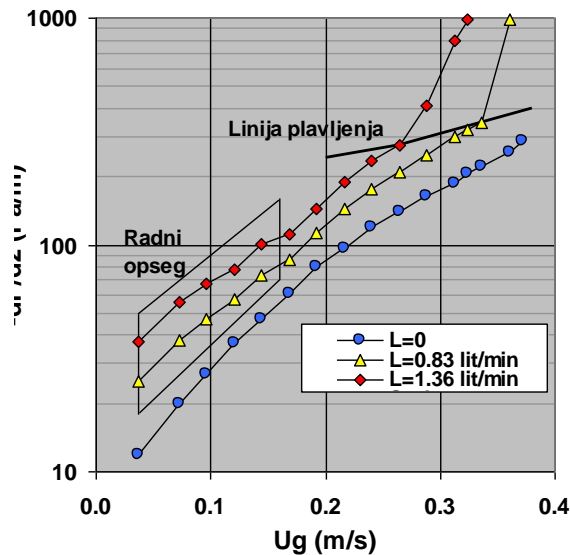
Slika 2. Kalibracioni dijagram: porast temperature u katalitičkom reaktoru u zavisnosti od ulazne koncentracije EtO ($1 \text{ mg/m}^3 = 5.45 \cdot 10^{-5} \text{ vol.}\%$).

Slika 3. Šematski prikaz dvojnog (a) i trojnog (b) skrubera

(9), a potom se preko ventilatora (10) ispuštaju u atmosferu. Prema literaturnim podacima osnovni parametar koji definiše efikasnost skrubera je vreme kontakta. Vreme kontakta predstavlja količnik visine punjenja i brzine strujanja gasne smeše. Da bi se ispitala karakteristike mokrog prečišćavanja u širem opsegu vremena kontakta, deo eksperimentalnih ispitivanja obavljen je u sistemu sa dva, odnosno tri redno spojena skrubera (slika 3). Ukupno je izvršeno 40 ogleda pri različitim operativnim uslovima. U svakom ogledu praćeni su protoci vazduha (V_{vaz1}) i EtO (V_{eto1}) na ulazu u skruber, protok cirkulacione pumpe (5), protok vazduha za razblaživanje (V_{vaz2}) i ulazna temperatura u katalitički reaktor. U svim ogledima protok vazduha za razblaživanje je bio konstantan ($V_{\text{vaz2}}=50 \text{ m}^3/\text{h}$), kao i temperatura na ulazu u katalitički reaktor ($T_{\text{ku}}=200^\circ\text{C}$). U ogledima je meren porast temperature na katalitičkom reaktoru, temperatura tečnosti u rezervoaru skrubera (4a) i promena mase na vagi (11). Količina tečnosti u rezervoaru skrubera (4a) varirana je u opsegu od 3 do 5 litara. U većini ogleda koncentracija vodenog rastvora H_2SO_4 iznosila je 5%, dok su dva ogleda izvedena sa nižom, odnosno višom koncentracijom H_2SO_4 (3% i 7%). U Tabeli 2 prikazani su operativni uslovi navedenih ogleda.

Tabela 2. Opseg eksperimentalnih uslova

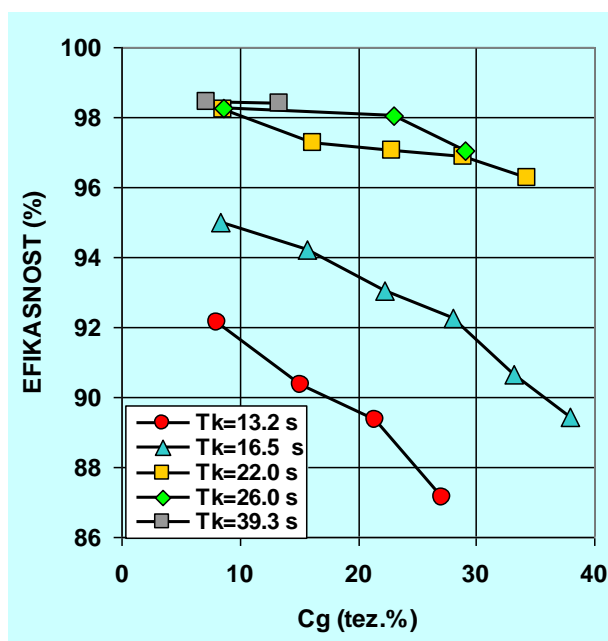
Broj ogleda	Sistem	Prot. vazduha u skruber, 20°C V_{vaz1} (m^3/h)	Prot. EtO u skruber, 20°C V_{eto1} (m^3/h)	Konc. EtO na ulazu u skruber C_0 , vol.%	Početna konc. H_2SO_4 , tež.%	Protok tečnosti, L (L/h)	Vreme kontakta, Tk (s)
1÷10	1 skruber	1.2÷4.0	0.1704÷0.6753	4.08÷33.98	5	81.8	4.35÷13.34
11÷36	2 skrubera	0.92÷2.4	0.5963÷0.6175	20.46÷40.16	5	49.6	13.25÷26.36
37	2 skrubera	0.92	0.6175	40.16	7	49.6	26.36
38	2 skrubera	0.92	0.6175	40.16	3	49.6	26.36
39÷40	3 skrubera	0.92	0.5963÷0.6175	39.32÷40.16	5	37.5	39.0÷39.5



Slika 4. Gradijent pritiska u zavisnosti od površinske brzine gasa pri različitim protocima tečnosti

Svi ogledi su izvršeni u operativnim uslovima koji su najmanje 50% ispod linije plavljenja, kako je prikazano na zavisnosti gradijenta pritiska od površinske brzine gasa (slika 4). Na slici 5 prikazane su zavisnosti izlazne koncentracije EtO iz skrubera, koncentracije glikola u tečnosti koja recirkuliše i temperature tečnosti u zavisnosti od vremena, računajući od trenutka puštanja sistema u rad. U prikazanim ogledima ulazni maseni protok EtO u skruber je bio $G_{\text{eto-ul}} = 1.115 \text{ kg/h}$, protok vazduha $V_{\text{vazl}} = 1.8 \text{ m}^3/\text{h}$ i vreme kontakta $T_k = 16.5 \text{ s}$. Tokom apsorpcije EtO, odnosno njegove hidrolize u glikol, dolazi do povećanja temperature tečnosti za apsorpciju, kako pokazuju podaci na slici 3, budući da je toplota rastvaranja EtO u vodi 142.7 kJ/kg . Porast temperature varira od 24°C do 32°C , zavisno od uslova ogleda. U eksperimentalnom sistemu je

postavljen laboratorijski hladnjak tečnosti za cirkulaciju relativno male efikasnosti. Bez hladnjaka porast temperature je za oko 10°C veći u odnosu na navedene vrednosti. Izlazna koncentracija EtO iz skrubera raste sa povećanjem vremena rada, kao posledica porasta koncentracije glikola u tečnosti za recirkulaciju i manjim delom kao posledica povećanja temperature tečnosti za recirkulaciju. Na slici 6 prikazana je efikasnost skrubera u zavisnosti od vremena kontakta, pri konstantnoj koncentraciji glikola u tečnosti za racirkulaciju ($C_{\text{glikol}} = 15.4 \text{ tež.}\%$) i približnoj konstantnoj temperaturi tečnosti. U ovim ogledima ulazna koncentracija EtO u skruber je varirana od 20.46 do 40.16 vol.%. Uočava se da se efikasnost skrubera povećava sa vremenom kontakta približno po eksponencijalnoj zavisnosti. Nakon neke kritične vrednosti vremena kontakta (oko 25 sec) dalje povećavanje vremena kontakta neznatno doprinosi povećanju efikasnosti skrubera. Presudan uticaj na efikasnost skrubera ima vreme kontakta između gasa i tečnosti, pod uslovom da su hidrodinamički parametri skrubera (površina kontakta gas-tečnost i protok tečnosti po jedinici površine poprečnog preseka skrubera) iznad minimalno preporučenih vrednosti. Na slici 7 prikazana je zavisnost efikasnosti skrubera od koncentracije glikola u tečnosti koja recirkuliše, pri konstantnim vremenima kontakta.

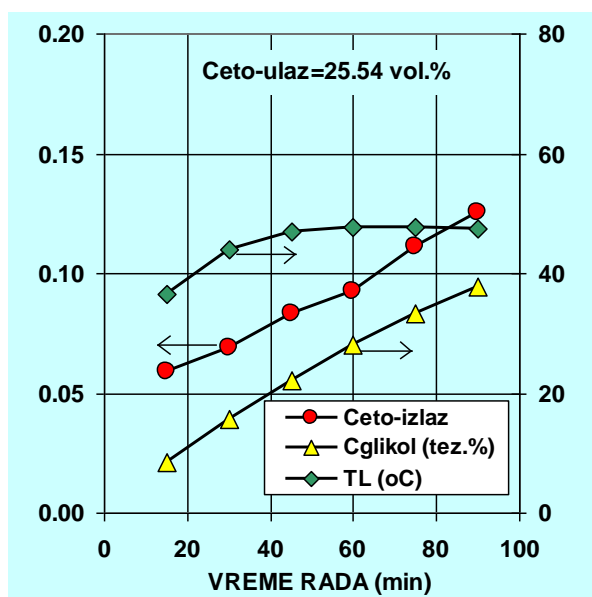


Slika 7. Efikasnost skrubera u funkciji koncentracije glikola u tečnosti koja recirkuliše

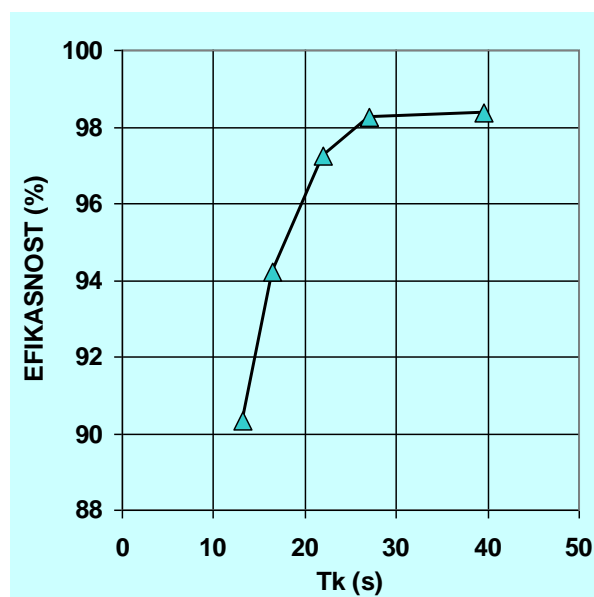
Za ostvarivanje visoke efikasnosti skrubera, pored dovoljnog vremena kontakta, ne bi trebalo prekoračiti granicu koncentracije nastalog glikola od oko 20% u tečnosti skrubera. U većini literaturnih izvora preporučuje se korišćenje 5% vodenog rastvora H_2SO_4 . U cilju provere ovih navoda izvršena su dva ogleda sa povećanom, odnosno sniženom koncentracijom kiseline. Efikasnost skrubera je neznatno veća pri većoj koncentraciji kiseline (7%) i neznatno manja pri manjoj koncentraciji kiseline (3%). Korist koja bi se postigla korišćenjem koncentrovanije kiseline bi bila neznatna u odnosu na povećani utrošak H_2SO_4 . Sa druge strane smanjivanje koncentracije H_2SO_4 na 3% nosi rizik nepotpune hidrolize, a time i moguće desorpcije rastvorenog EtO iz tečnosti skrubera.

Zaključci

Na osnovu eksperimentalnih ispitivanja uklanjanja EtO mokrim postupkom, apsorpcijom u razblaženom vodenom rastvoru H_2SO_4 , zaključeno je da se može obezbediti visok stepen uklanjanja EtO (>98%) pod uslovom da se obezbedi relativno dugo vreme kontakta (oko 25 s). Proces je efikasan sve dok koncentracija glikola u rastvoru ne dostigne vrednost od oko 20%. Proces je bezbedan i nema opasnosti od paljenja i eksplozije smeše vazduha i EtO iako je na ulazu u skruber koncentracija EtO znatno iznad donje eksplozivne granice.



Slika 5. Koncentracija EtO na izlazu iz skrubera, koncentracija glikola i temperatura tečnosti za apsorpciju u zavisnosti od vremena trajanja procesa ($T_k=16.5$ s).



Slika 6. Efikasnost procesa apsorpcije u zavisnosti od vremena kontakta pri konstantnoj koncentraciji glikola $C_{glikol}=15.4$ tež.%, temperatura tečnosti za apsorpciju $T_L=45.6\pm 2.5$ °C.

Zahvalnica: Ovaj rad je podržalo Ministarstvo nauke Srbije kroz projekat 142014G.

Literatura

1. R.A. Ayres, L.W. Ayres, *Industrial Ecology I* (1997).
2. J. G. Henry, G.W. Heinke, *Environmental Science and Engineering*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, p. 672
3. ECE VOC Task Force - Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from Stationary Sources and Possibilities of their Control, Final Report No 91-010, University of Karlsruhe FRG, 1990
4. Z.Lj. Arsenijević, B.V. Grbić, N.D. Radić, Ž.B. Grbavčić, Catalytic incineration of ethylene oxide in the packed bed reactor, *Chemical Engineering Journal* 116, 173-178 (2006).
5. Z.Lj. Arsenijević, B.V. Grbić, Ž.B. Grbavčić, N.D. Radić, A.V. Terlecki-Baričević, Ethylene oxide removal in combined sorbent/catalyst system, *Chemical Engineering Science* **54**, 1519-1524 (1999).
6. H.J. Greene, (Akron University, Akron, Ohio), US Patent No. 5414201 (1995).
7. F.J. Pollara, L.W. Liddle, L.W., US Patent No. 4612026 (1986)
8. J.C. Schumacher, J.C. McMenamin, L.B. Anderson, H.R. Cowles, S.M. Lord, (Custom Engineered Materials Inc., Oceanside, California), US Patent No. 4966611 (1990)
9. H. Wenzler, (Benedikt-kreutz-rehabilitationszentrum, Fur Herz-und Kreizlaufkranke Bad, Krozingen, DE), US Patent No. 5741470 (1998)



MECHANOCHEMICAL ACTIVATION AND REACTIVITY OF MATERIALS

MEHANOHEMIJSKA AKTIVACIJA I REAKTIVNOST MATERIJALA

Ljubiša Andrić¹, Nadežda Čalić², Zagorka Aćimović-Pavlović³, Miroslav Glušac⁴

Institute for Technology of Nuclear and other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia¹

Faculty of Mining, University of Banja Luka, Republic of Srpska²

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia³

Rudarski institut Banja Luka³, Banja Luka, Republic of Srpska⁴

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina Beograd, Srbija¹

Rudarski fakultet Prijedor, Univerzitet u Banjoj Luci, Republika Srpska²

Tehnološk-metalurški fakultet, Beograd, Srbija³

Rudarski institut Banja Luka, Banja Luka, Republika Srpska⁴

E-mail: lj.andric@itnms.ac.rs, dekan@rf-pd.org

Abstract

Mechanochemical proceses are very complex and dependent on a number of parameters such as the grain size, grain shape, of the starting and mechanochemically activated material, hardness, humidity, density, costructional characteristics of mills and so on. In order to obtain more clear and more comprehensive picture about mechanochemical processes, good understanding of the theoretical principles of operation of high energy mills is necessary, because they are behind the events occuring within processed material during its mechanical activation.

In this work, the structural parameters and reactional ability of the most of teoretical principles and experimentally investigated materials (mica, alumina, and so on), activated in specially designed mills, were changing in analogue manner.

Key words: mechanical activation, planetary and vibrational mills, reactivity, crystal structure, mica, alumina.

Izvod

Mehanohemijski procesi su složeni i zavise od čitavog niza parametara koji potiču od polaznog i mehanohemijski aktiviranog materijala kao što su: oblik, veličina, granulometrijski sastav polaznog i mehanohemijski aktiviranog materijala, tvrdoća, vlažnost, gustina, ali isto tako i od konstruktivnih karakteristika i uslova rada uređaja u kojima se ostvaruju. Za detaljno razumevanje mehanohemijških procesa, neophodno je dobro poznavanje ne samo mehaničkih i hemijskih osobina materijala nego i teorijskih principa rada visokoenergetskih mlinova a koji su glavni uzročnici promena materijala tokom mehanohemijških procesa koje karakteriše pre svega mehanička aktivacija.

U ovom radu prikazani su teorijski principi rada nekih mehanoaktivatora i eksperimentalno rezultati poboljšanja reaktivnosti glinice i liskuna koji su mehanički aktivirani u mlinovima posebne konstrukcije.

Ključne reči: mehanička aktivacija, planetarni i vibracioni mlinovi, reaktivnost, kristalna struktura, glinica, liskun.

UVOD

U procesu mehanohemijskog aktiviranja čvrstih neorganskih materijala sa kristalnom strukturom nastaju isti materijali ali sa termodinamičkim i strukturno nestabilnim rasporedom elemenata kristalne rešetke, koji u poređenju sa idealnim ili malo narušenim kristalnim stanjem imaju povećanu slobodnu entalpiju i povećanu hemijsku sposobnost (reaktivnost).

Aktivirano stanje neorganskog materijala nastaje kao posledica:

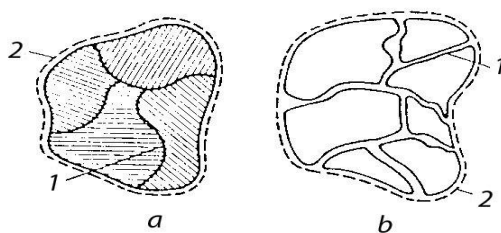
- povećanja specifične površine,
- veoma visoke koncentracije dislokacija,
- povećanja broja atomskih defekata i
- povećanja broja dislokacija u aktiviranom materijalu.

Mehanohemijska aktivacija čvrstih tela se postiže finim i ultrafinim aktiviranjem materijala u visokoenergetskim mehanooaktivatorima posebne konstrukcije. Kod ovakvog aktiviranja ne dolazi samo do proste promene veličine čestica, nego je to složeni fizičko-hemijski proces pri kome dolazi do povećanja potencijalne energije, hemijske aktivnosti i površinske reaktivnosti sistema. Usled prenosa velike energije na sistem nastaju polja naprezanja u materijalu čija relaksacija dovodi do deformacija koje se dešavaju u unutrašnjoj strukturi (razaranje rešetke, generacija defekata i dislokacija). Jedna od posledica ukupne polimorfne transformacije strukture je i uvećana reaktivnost materijala.

Za mehanohemijski aktivirane materijale jedan od glavnih faktora u povećanju reaktivnosti predstavlja veća raspoloživost viška slobodne energije.

Sam višak entalpije ne može predodrediti promenu brzine hemijske reakcije. Materijal koji ima veću količinu viška entalpije ne može uvek proizvesti brze reakcije koje započinju raznim oblicima stimulacije, pre svega ako je način na koji je raspoloživa energija nepodesna ili ako raspoloživost energije nije dovoljno visoka.

Na brzinu reakcije pri mehanohemijskoj aktivaciji znatan uticaj ima promena površine (S_u , S_s), a koja se ostvaruje mehanooaktivatorima. Brzina prenosa mase pri mehanohemijskoj aktivaciji zrnastog materijala, u osnovi se određuje zbirom unutrašnje (S_u) i spoljašnje (S_s) površine, a takođe i debljinom tog sloja, a što je prikazano na slici 1.



Sl.2. Šematski prikaz različitih tipova površine

- a) 1. Unutrašnje granice;
- 2. Spoljašnje granice gde je površina unutrašnjih i spoljašnjih granica jednaka celokupnoj površini primarnih kristala
- b) 1. Unutrašnja površina (S_u)
- 2. Spoljašnja površina (S_s)

Tako se približno brzina reakcije (v) u početku procesa mehanohemijske aktivacije materijala u vibracionim mehanooaktivatorima može predstaviti u sledećem obliku :

$$\ln v = kt + C \quad (1)$$

gde su : k i C - konstante,

t - vreme trajanja mehanohemijske aktivacije

Analogna zavisnost brzine reakcije (v) je dobijena i za proces mehanohemijske aktivacije u mehanooaktivatoru sa kuglama, a koja je prikazana u sledećem obliku:

$$\ln M = -k_0 t + C' \quad (2)$$

gde je: M - maseni udeo fino i ultra-fino aktiviranog materijala,

k_0 - konstanta brzine usitnjavanja materijala,

C' - konstanta,

t - vreme trajanja mehanohemijske aktivacije

Ako uporedimo jednačine 1 i 2 vidi se da veličina (M), koja karakteriše stepen usitnjavanja, zavisi od vremena aktivacije isto toliko kao i brzina hemijske reakcije, zatim od vrste materijala i promene specifične površine.

Naime, brzina reakcije (v) je upravo proporcionalna specifičnoj površini materijala, jer sa promenom vremena trajanja procesa mehanohemijske aktivacije, postiže se granična veličina specifične površine, koja vremenom prelazi u stacionaran nivo (vidi sl.2), a koji odgovara ravnoteži, pri finom i ultrafinom aktiviranju materijala.

Mnogi primeri su pokazali da promena specifične površine odlučujuće utiče na odvijanje toka mehanohemijskih reakcija. Na veličinu specifične površine, a takođe i na krupnoću čestica, ima uticaj sredina i uslovi mlevenja u kojoj se vrši mehanohemijska aktivacija materijala.

Promenu specifične površine ispitivanih materijala, veoma dobro opisuje jednačina (3), a promene veličine čestica jednačina (4).

$$S = S_{\infty} - (S_{\infty} - S_0)e^{-kt} \quad (3)$$

gde je: S_{∞} - granična vrednost specifične površine praha

S_0 - specifična površina polaznog praha

k - konstanta brzine aktivacije

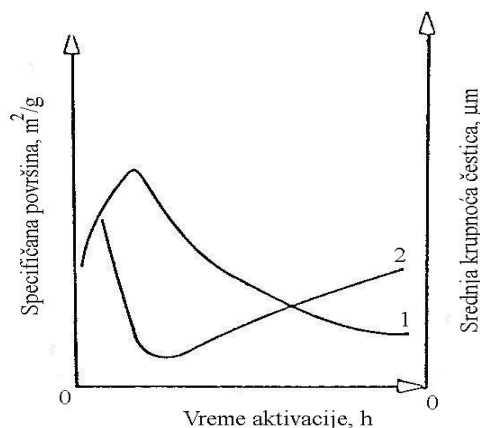
$$\frac{d_{\infty} - d}{d_{\infty} - d_0} = e^{-kt} \quad (4)$$

gde je: d_{∞} - maksimalna srednja veličina čestica koja se postiže aktiviranjem

d_0 - početna srednja veličina čestica posle t minuta

t - vreme trajanja mehanohemijske aktivacije

k - konstanta brzine aktivacije materijala



Sl.2. Promena specifične površine i krupnoće čestica u zavisnosti od vremena mehanohemijske aktivacije

kriva 1: specifična površina

kriva 2: krupnoća čestica

Uspostavljanje veze između uslova finog i ultra-finog aktiviranja i promene specifične površine materijala, s jedne strane, i veličine specifične površine i reakcione sposobnosti materijala, s druge strane, je novi zadatak fizike čvrstog tela.

Mehanohemijском obradom površine čvrstog tela vrši se plastična deformacija materijala i pri tome dolazi do defekata strukture i kretanja dislokacija.

Defekti strukture (tačkasti defekti, dislokacije) koji nastaju pri mehanohemijskoj aktivaciji materijala, odlučujuće utiču na njegovu reakcionu sposobnost.

Kod većine eksperimentalno ispitivanih materijala, glinica, liskun i dr.), strukturni parametri i reakciona sposobnost se pri mehanohemijskoj aktivaciji menjaju analogno. Uticaj strukturnih parametara na reakcionu sposobnost određen je kako prirodom materijala i njegovim defektima rešetke, tako i tipom hemijske reakcije (veze). Hemijske veze u blizini dislokacija se elastično deformišu, zahvaljujući višku slobodne zapremine, što predstavlja potencijalni centar za obrazovanje neke nove faze, pri čemu se ostvaruje efikasnija reakciona sposobnost materijala.

Porast reaktivnosti se može efikasno iskoristiti kao procesna priprema za racionalizacijom i pojeftinjenje osnovnih tehnologija (sinterovanje, dobijanje praškastih materijala, rastvaranje materijala, itd.).

Takođe, na stanje defekata i reakcionu sposobnost mehanohemijski aktiviranih materijala znatan uticaj ima priroda i intenzitet dejstva različitih tipova mehanoaktivatora (visokoenergetski vibracioni i planetarni mlinovi), [1-4].

METODE I MATERIJAL

Mehanohemijсka aktivacija materijala glinice i liskuna, vršena je u mehanoaktivatorima posebne konstrukcije, za uslove prenošenja na materijal što veće mehaničke energije. Izbor mehanoaktivatora za mehanohemijsku aktivaciju izvršen je na osnovu različitog načina prenosa mehaničke energije na materijal.

U ovom radu, za ispitivanje mehanohemijske aktivacije pomenutih materijala i poboljšanje njihove reaktivnosti korišćena su dva tipa mehanoaktivatora i to: planetarni i vibracioni, a njihova kvantitativna karakterizacija praćena u savremenoj instrumentalnoj tehnici, kao što su:

- **"Coulter Electronics-Coulter Multisizer"**, za fizičku karakterizaciju (granulometrijski sastav). Prednost ovakvog tipa uređaja ogleda se u tome što on daje vrlo precizne rezultate granulometrijskog sastava uzorka nakon mehanohemijske aktivacije.
- **"Riedhammer Gradient peć G 100/9"**, za termičko tretiranje, pri vremenu zadržavanja uzorka od 1h.
- **"Philips PW 1710"**, za rendgenska ispitivanja, Svi mehanohemijski aktivirani i termički tretirani uzorci ispitivani su pod jednakim uslovima.
- FT IC spektrometar **"Bomem-Hartman i Braun Michelson MB-100"**, za IC spektre i
- elektronski mikroskop **"JEOL JSM T20"**, za faktor oblika, srednji prečnik zrna i specifičnu površinu.

Planetarni mehanoaktivator "Retsch": Uređaj poseduje četiri posude od ahata zapremine 0.1 dm³. Pored ahatnih posuda uređaj poseduje još dve posude od visoko legiranog čelika zapremine 0.3 dm³ i dve ili više kugli od istog materijala prečnika od 5-10 mm (Sl. 3). Mlin radi na principu trenja i pritiska. Mehanizam delovanja se odražava u pretvaranju kinetičke energije motora u potencijalnu energiju pritiska aktivirajućih tela na zidove mehanoaktivatora. Ova energija pritiska meri se u relativnim jedinicama (gravitaciona sila g) i može imati red veličine od 1 do 12 g. Uređaj radi diskontinualno i predviđen je za male uzorke mase od 10-15 g po posudi. U pogledu tvrdoće, abrazivnosti i čvrstoće uzorka koji se aktivira, ne postoje ograničenja. Radna sredina može biti: vazduh, inertan gas, tečni ili čvrsti aditiv za poboljšanje disperznosti čestica.

Vibro mehanooaktivator sa prstenastim radnim elementima "Siebtechnik": Telo mlina smešteno je u specijalno ležište. To je cilindrična posuda sa poklopcem koja ima zatvarač, kao što se vidi na slici 4. Unutar posude mlina nalaze se dva masivna prstena različitog prečnika, koji su radni deo mlina, odnosno oni izvođe udar, trenje i pritisak. Vibracije mlina izaziva pogonski mehanizam koji je snabdeven elastičnim vratilom sa ekscentričnim zamajcem i torzionim oprugama. Usled vibracija radni elementi mlina koji su velike mase u odnosu na masu uzorka, vrše mehaničku aktivaciju materijala. Zapremina posude mlina je 2 dm³, a maksimalna masa uzorka koja se stavlja u posudu je 200 g. Motor ima snagu od 3 kN. Uređaj radi diskontinualno u vazdušnoj sredini. Intenzivne vibracije i udari prstenova prouzrokuju da temperatura posude mlina iznosi 80°C. Posuda i prstenovi su izrađeni od visoko legiranog čelika.



Sl. 3. Planetarni mehanooaktivator "Retsch"



Sl. 4. Vibro mehanooaktivator "Siebtechnik"

DISKUSIJA REZULTATA

Tokom eksperimentalnih istraživanja mehanohemijske aktivacije materijala glinice i liskuna, za poboljšanje njihove reaktivnosti, praćeni su promenljivi parametri vezani za rad mehanooaktivatora, kao i parametri od kojih zavisi korektna karakterizacija dobijenih proizvoda.

1. Glinica - Al₂O₃

Kao polazna sirovina za ispitivanja je korišćena γ -glinica dobijena iz Aluminijskog kombinata-Podgorica, a kao referentni uzorak radi provere kvaliteta korišćena je glinica tipa "ALCOA". Rezultati granulometrijskog i hemijskog sastava polaznog i referentnog uzorka glinice „ALCOA”, prikazani su u tabeli 1, a u tabeli 2 rezultati mehanohemijski i termički obrađene glinice iz Aluminijskog kombinata-Podgorica.

Tabela 1. Granulometrijski sastav polaznog i referentnog uzorka glinice

Glinica	Polazni uzorak			Referentni uzorak		
Klasa krupnoće u μm	M%	R%	D%	M%	R%	D%
-63+20	2.26	2.26	100.00	0.70	0.70	100.00
-20+15	12.23	14.49	97.74	0.80	1.50	99.30
-15+10	20.50	34.99	85.51	1.70	3.20	98.50
-10+5	16.00	50.99	65.01	3.80	7.00	96.80
-5+3	15.66	66.65	49.01	2.70	9.70	93.00
-3+2	12.69	79.34	33.35	1.10	10.80	90.30
-2+1	10.36	89.70	20.66	7.70	18.50	89.20
-1+0	10.30	100.00	10.30	81.50	100.00	81.50
Ukupno	100.00	-	-	100.00	-	-

Tabela 2. Granulometrijski sastav definitivnog proizvoda α -Al₂O₃

Klasa krupnoće u μm	M%	R%	D%
-63+20	0.22	0.22	100.00
-20+15	0.72	0.94	99.78
-15+10	0.80	1.74	99.06
-10+5	1.90	3.64	98.26
-5+3	3.28	6.92	96.36
-3+2	4.17	11.09	93.08
-2+1	5.71	16.8	88.91
-1+0	83.20	100.00	83.20
Ukupno	100.00	-	-

Ispitivanja faktora oblika zrna su pokazala da se sferičnost ispitivanih čestica nalazi u intervalu od 0.55 do ~1, veličina od 0.80 do 40 μm , a vrednosti specifične površine od 20 do 570 m²/kg, što je prikazano u tabeli 3.

Tabela 3. Fizičke karakteristike glinice

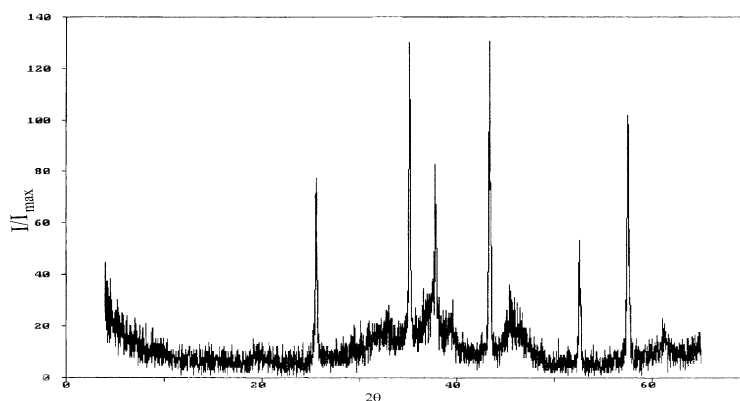
Oznaka uzorka	Broj ispitivanih čestica	Faktor oblika zrna			Specifična površina	Srednji prečnik zrna
		min.	max.	sred.	S, m ² /kg	d _{sr} , μm
Polazni	203	0.55	1	0.847	20.23	31.80
Alcoa	653	0.55	1	0.993	569.90	1.43
4/1200 ⁰ C	686	0.55	1	0.967	188.68	1.39

U ispitivanim uzorcima, praćeni su promenljivi parametri vezani za tip i rad vibracionog mehanooaktivatora, a kao njihova posledica proizišli su tehnološki parametri i parametri proizvoda mehanohemijske aktivacije, koji su prikazani u tabelama 4 i 5.

Tabela 4. Rezultati parametara vezanih za tip mehanooaktivatora, tehnologiju i proizvode aktivacije

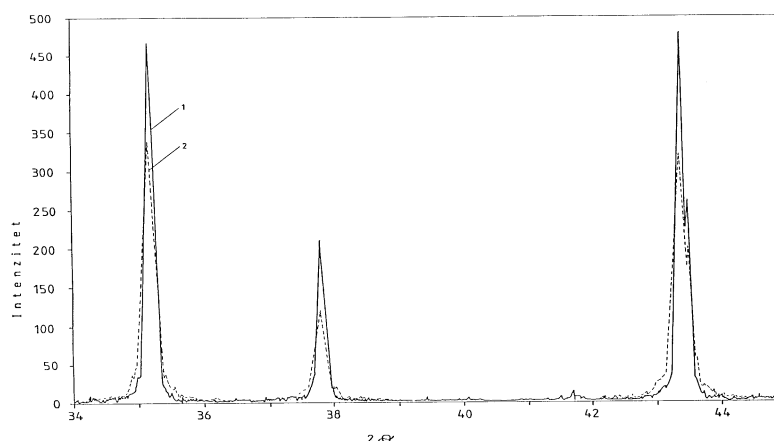
Vibracioni mehanooaktivator						
Oznaka uzorka	Vreme aktivacije t, min	Kapacitet Q, kg/h	Specifični utrošak energije, e, kWh/t	Srednji prečnik zrna, μm	d ₉₅ , μm	Udeo α -Al ₂ O ₃ , %
Polazni	-	-	-	31.18	33.77	20
Alcoa	-	-	-	1.43	16.77	100
1/1000 ⁰ C	60	1.00	120	4.78	26.83	44
2/1200 ⁰ C	120	0.50	240	3.70	22.86	52
3/1200 ⁰ C	180	0.33	360	2.55	18.16	85
4/1200 ⁰ C	240	0.25	480	1.39	13.87	90

Metodom rendgenske difrakcije ispitivani su uzorci glinice pre i posle različitog mehanohemijskog i termičkog tretmana. U polaznom uzorku glinice, prisutno je više faza. Oštri i jači difrakcioni maksimumi odgovaraju α - fazi Al₂O₃. Veliki broj slabijih i vrlo difuznih maksimuma koji se uglavnom među sobom jednim delom preklapaju odgovara jednoj ili više faza takozvanih „alumina” (ρ , χ , η , γ , κ , θ i δ). Prema dobijenom difraktogramu, u polaznom uzorku je prisutna θ - faza Al₂O₃, a što je prikazano na sl. 5.



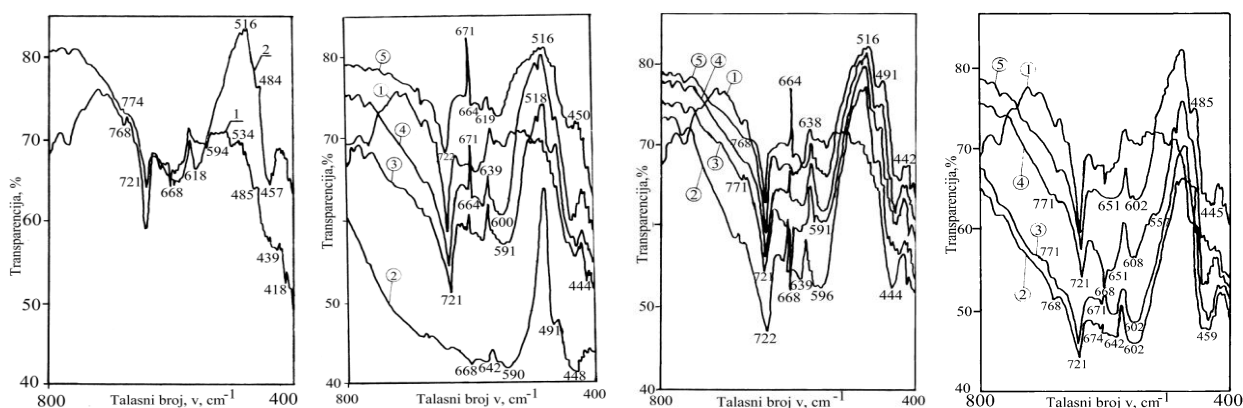
Sl. 5. Dijagram difrakcionih maksimuma i intenziteta polaznog uzorka

Eksperimentalna ispitivanja reaktivnosti mehanohemijski aktiviranih uzoraka glinice u visokoenergetskom vibro mehanooaktivatoru pri različitim vremenskim intervalima (2-4 h), a potom i termički tretirani na raznim temperaturama (1000-1200⁰ C), pokazuju vrlo slične difrakcione slike koje se karakterišu znatnim prisustvom α - faze Al_2O_3 u odnosu na polazni uzorak. Dijagram difrakcionih maksimuma i intenziteta ispitivanih uzoraka glinice prikazan je na slikama 5 i 6., [6-9]



Sl. 6. Dijagram difrakcionih maksimuma i intenziteta referentnog (1) i definitivnog proizvoda mehanohemijski aktiviranom u vibracionom mehanooaktivatoru sa kuglama 4h

IC spektrofotometrijom ispitivani su već pominjani uzorci, a na slici 7, prikazani su rezultati polaznog, referentnog i mehanički aktiviranih uzoraka u vibracionim i planetarnim mlinovima.



*Sl. 7. IC spektri mehanički aktiviranih uzoraka glinice u vibracionim i planetarnim mlinovima
 Kriva: 1-polazni uzorak, 2, 3, 4, 5 pri vremenu mehanooaktivacije od 60, 120, 180 i 240 min.*

Liskun - $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$

Sva eksperimentalna istraživanja vršena su sa liskunom koji je dobijen kao koncentrat, flotacijskom preradom rude belih granita, sa ležišta "Samoljica"-Bujanovac. Uzorci A_1 , A_2 , A_3 , i A_4 su mehanički aktivirani u vibracionom, a B_1 , B_2 , B_3 i B_4 u planetarnom mlinu pri vremenima mehaničke aktivacije od 30, 60, 120 i 360 minuta. Rezultati granulometrijskog i hemijskog sastava polaznog uzorka liskuna prikazani su u tabeli 5., a karakteristike mehanički aktiviranog liskuna u tabeli 6.

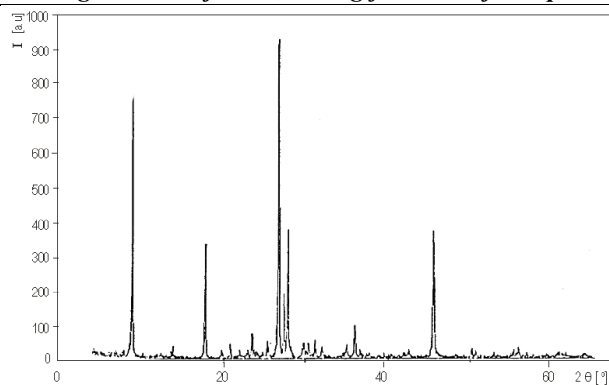
Tabela 5. Granulometrijski i hemijski sastav polaznog uzorka liskuna

Klasa krupnoće u mm	M, %	R, %	D, %	Komponente	Sadržaj, % (Klasa krupnoće -0,589+0,104 mm)
-0,833+0,589	0,10	0,10	100,00	SiO_2	56.60
-0,589+0,417	4,40	4,50	99,00	Al_2O_3	24.50
-0,417+0,295	22,50	27,00	99,50	CaO	0.10
-0,295+0,208	29,00	56,00	73,00	MgO	0.60
-0,208+0,147	23,00	79,00	44,00	Na_2O	1.90
-0,147+0,104	10,00	89,00	21,00	K_2O	10.59
-0,104+0,074	6,00	95,00	10,50	Fe_2O_3	1.00
-0,074+0,063	1,40	96,40	4,50	MnO	0.03
-0,063+0,053	1,10	97,50	3,10	TiO_2	0.18
-0,053+0,040	0,80	98,60	2,00	S	0.40
-0,040+0,000	1,40	100,00	1,40	G.ž.	0.40
Ukupno	100,00			Ukupno	100.00

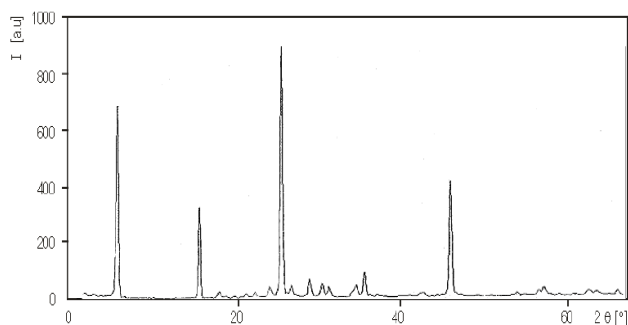
Tabela 6. Karakteristike mehanički aktiviranog liskuna u vibracionom i planetarnom mlinu

Oznaka uzorka	Vreme aktivacije t, min.	Srednji prečnik zrna d_{sr} , μm	Specifična površina S_p , cm^2/g	Oznaka uzorka	Vreme aktivacije t, min.	Srednji prečnik zrna, d_{sr} , μm	Specifična površina S_p , cm^2/g
A - 01	30	6.44	14854	B - 01	30	67.19	2009
A - 02	60	4.08	21746	B - 02	60	89.60	1289
A - 03	120	1.32	40697	B - 03	120	79.81	1664
A - 04	360	1.27	106295	B - 04	360	32.59	4740

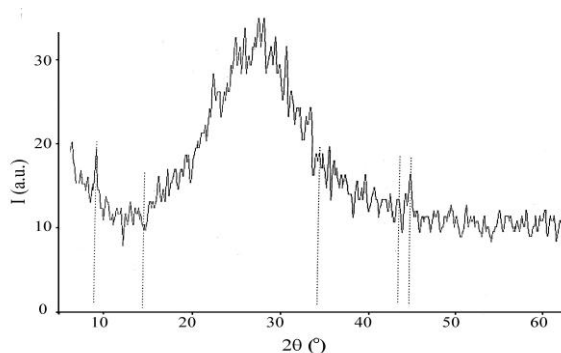
Radi praćenja procesa mehaničke aktivacije i uticaja na reaktivnost liskuna, obavljena su ispitivanja strukturnih promena pre i posle mehaničke aktivacije. Sa gledišta prenosa mehaničke energije, vibracioni mlin sa prstenovima je efikasniji nego planetarni, pa je interesantno posmatrati strukturne promene tokom mehaničke aktivacije u ovom mlinu. Već kod prvog uzorka aktiviranog 30 minuta, primećuje se razlika u odnosu na polazni, jer intenziteti maksimuma znatno opadaju, širine difrakcionih profila se povećavaju, a vidljivo je i stapanje difrakcionih maksimuma. Sa povećanjem vremena mehaničke aktivacije ($t=360$ min.) maksimumi se sve više gube i utapaju u širok i difuzan difrakcioni breg (između $15-40^\circ 2\theta$) što ukazuje na visok stepen amorfizacije. Kod planetarnog mlina, nema bitnije razlike između uzoraka pre i posle mehaničke aktivacije. Jedino kod uzorka mehanički aktiviranog 360 minuta, intenziteti su nešto slabiji, što ukazuje na degradaciju kristalne rešetke. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na slikama 8, 9 i 10, [5].



Sl. 8. XRD intenziteti polaznog uzorka liskuna



Sl. 9. XRD intenziteti mehanički aktiviranog uzorka liskuna u planetarnom mlinu



Sl. 10. XRD intenziteti mehanički aktiviranog uzorka liskuna u vibracionom mlinu

ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada razmatrane su teorijske i eksperimentalne mogućnosti poboljšanja reaktivnosti glinice i liskuna, apatita koji su mehanohemijski aktivirani u mehanoaktivatorima posebne konstrukcije.

Na osnovu eksperimentalnih istraživanja i eksperimentalno postignutih rezultata, očigledno je da istraživanje reaktivnosti materijala mehanohemijskim postupcima u domenu savremenih tehnologija nije jednostavan zadatak. To se može reći iz razloga što se zna, da savremeni materijali moraju imati strogo definisane fizičko-hemijske, strukturne, mineraloške i mehaničke osobine.

Izvršena složena eksperimentalna istraživanja mehanohemijske aktivacije za poboljšanje reaktivnosti pomenutih materijala su omogućila:

- da se odrede osnovne karakteristike proizvoda mehanohemijski aktiviranih materijala (granulometrijski sastav, oblik zrna, specifična površina i dr.) u zavisnosti od optimalnih

vrednosti svih važnijih tehnološko-tehničkih parametara samog procesa mehanohemijske aktivacije,

- da se odrede kinetički parametri mehanohemijske aktivacije, koji usled njihove promene, znatno utiču na pojave defekata strukture i promene reakcione sposobnosti materijala,
- da se odrede vrednosti termodinamički nestabilnih stanja, nastalih preraspodelom i viškom unete energije aktivacije određenom sistemu (materijalu),
- da se postupkom mehanohemijske aktivacije u kombinaciji sa termičkim postupkom u potpunosti mogu definisati i kontrolisati reaktivne, strukturne i reološke (misli se na veličinu i oblik zrna) promene polaznih i definitivnih proizvoda ispitivanih materijala.

LITERATURA

- [1] G. Heinicke, "Tribochemistry", Akademie - Verlag, Berlin, (1984).
- [2] M. Senna, "Finest Grinding and Mechanical Activation for Advanced Materials", 7th European Symposium on Comminution, Ljubljana, p. 21-37, (1990).
- [3] M.M. Ristić, "Kinetics and Mechanism of Mechanochemical Processes", Chem Rev., p. 32, 75, (1991).
- [4] S. Milošević, M. Tomašević-Čanović, R. Dimitrijević, Lj. Andrić: „Postupak za dobijanje α -aluminijum oksida (α -Al₂O₃, korunda) iz metalurške glinice primenom mehanohemijsko-termičkog procesa” Patent P-294/93, Patent-komerc, Šumatovačka 108, Beograd, maj (1993).
- [5] Lj. Andrić, "Investigation of the kinetics of dry micronization of mica in ultra-centrifugal mill of a peripheral comminution path"(M.Sc. Thesis, in Serbian), Faculty of Mining and Geology, Belgrade, Yugoslavia, (1993).
- [6] Ljubiša Andrić: "Mehanohemijska aktivacija glinice i njen uticaj na promenu kristalne strukture", doktorska disertacija, Centar za multidisciplinarnu studiju, CMS Univerzitet u Beogradu, 09.09. 1999.god.
- [7] **Ljubiša Andrić**, Milan Petrov, Vladan Milošević, Slavica Mihajlović: "Operating technique of mills in the process of micronization milling of alumina", Journal of Mining and Metallurgy, Volume 41 Number (1-4), Section A: Mining, 2005., ISSN 1450-5959, p. 27-43
- [8] **Ljubiša Andrić**, Nadežda Čalić, Miroslav Glušac: "Mehanohemijska aktivacija u dobijanju novih materijala", Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske, Banja Luka, br 2. decembar 2009., ISSN-1840-054X, naučni rad UDK620.1, str. 111-117
- [9] Nadežda Čalić, **Ljubiša Andrić**: "Rudarstvo i nanotehnologije", Poglavlje u monografiji: "Rudarstvo u privredi i razvoju Republike Srpske", Univerzitet u Banjoj Luci, Rudarski fakultet Prijedor, ISBN978-99955-681-0-8, s. 89-98.

Zahvalnost

Ovaj rad je realizovan u okviru projekta TR 19033: "Definisanje optimalnih tehničko-tehnoloških parametara proizvodnje prahova ultra finom mikronizacijom". Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke Republike Srbije za finansijsku pomoć pri realizaciji projekata.



**METHOD OF DETERMINATION OF LEAD,CADMIUM,ARSEN AND ZINC IN SOIL
AND AGRICULTURE VEGETABLE WITH INDUCTANCE COUPLED PLASMA –
OPTICAL SPECTROSKOPY ICP**

**МЕТОД ЗА ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ОЛОВО, КАДМИУМ, АРСЕН И ЦИНК ВО ЗЕМЈА
И ЗЕМЈОДЕЛСКИ КУЛТУРИ СО ИНДУКТИВНО СПРЕГНАТА ПЛАЗМА –
ОПТИЧКА СПЕКТРОСКОПИЈА**

Marija Petrovska,Slavica Todorova

Center for pablik health – Bitola Street Partizanska bb.Bitola

ЈЗУ Центар за јавно здравје-Битола ул.Партизанска бб.Битола

e-mail:marija_pet@t-home.mk

Abstract

With rapid increasing of world population there is increasing need for food, however, increased anthropogenic advancements in metals in soil can decrease the harvest and quality of the products. In these soils metals are huge problem for environment, because many of them are temporary and nonbioderadible for hundreds, and even thousands of years. Therefore, following of content of hard metals in soil is made in order to identify them.

Keywords: pollution, concentration, anthropogenic, soil

Извод

Со забрзаното зголемување на светската популација се зголемуваат и потребите за храна, меѓутоа, се поголемите антропогени доспевања на металите во земјата може да го намалат и приносот и квалитетот на производот. Во овие почви металите се голем проблем за животната средина, бидејќи многу од нив се постојани и небиодиградибилни по стотици, па дури и илјада години. Затоа, следењето на содржината на тешките метали во почвата се врши со цел тие да се идентификуваа.

Клучни зборови: загадување, концентрација, антропогени, почва

1. ВОВЕД

Загадувањето на земјата со токсиколошко значајни елементи (олово, кадмиум, арсен и цинк) претставува еден од посериозните проблеми на животната средина, на кој во последниве децении му се посветува се поголемо значење, како од аспект на развивање на научната и јавната свест за загадување на животната средина, така и од аспект на воведување на се посовремени инструментални методи со кои одредувањето е брзо и прецизно. Земјата е витален еколошки и земјоделски ресурс и треба да се заштити од понатамошно загадување.

Со забраното зголемување на светската популација се зголемуваат и потребите за храна, меѓутоа, се поголемите антропогени доспевања на металите во земјата може да го намалат и приносот и квалитетот на производот. Во овие почви металите се голем проблем за животната средина, бидејќи многу од нив се постојани и небиодеградибилни по стотици, па дури и илјада години. Затоа, следењето на содржината на тешките метали во почвата се врши со цел тие да се идентификуваат.

Најчести индикатори за загаденоста на земјата со тешките метали се растенијата, кои преку ланецот на исхрана директно или индиректно се конзумираат од страна на човекот. Концентрацијата на тешките метали во растенијата е најчесто директно поврзана со нивната концентрација во земјата.

1.1. Штетните ефекти на тешките метали

Штетното дејство на тешките метали врз човековиот организам се огледува во тоа што тие го нарушуваат поголемиот број на биохемиски процеси во организмот, на тој начин што ја инхибираат активноста на ензимите врзувајќи се за нивните активни центри.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

2.1. Материјал

Примероците на земја и земјоделските култури се земени од четири градови во Република Македонија: Скопје, Велес, Охрид и Кочани.

Примероците на земја и земјоделските култури се земени во периодот ноември-декември, 2009 година, во количество од 1 kg. Земјата е земена на длабочина од 10 cm под површината. Земјоделските култури се земени во радиус од 300 cm од местото на земање на примерокот на земја.

Сите примероци се собрани во пластични кеси.

- Примероци земени во Скопје (Јурумлери):

морков, цвекло, зелка, магдонос, кромид, карфиол и праз, како и репрезентативен примерок на земја се земени во месец декември, 2009 година.

- Примероците земени во Скопје (Усје):

морков, магдонос, зелка, карфиол и праз, како и репрезентативен примерок на земја се земени во месец декември, 2009 година.

- Примероците земени во Охрид (покрај пат): морков, пашканат, зелка, цвекло, карфиол и праз, како и репрезентативен примерок на земја се земени во месец ноември, 2009 година.

- **Примероците земени во Кочани:** морков, магнонос, зелка, карфиол, кромид и праз, како и репрезентативен примерок на земја се земени во месец ноември, 2009 година.

- **Примероците земени во Велес (Башино село):** морков, магнонос, зелка, кромид и карфиол, како и репрезентативен примерок на земја се земени во месец декември, 2009 година.

2.2. Реагенси

- HNO_3 (69%) - Tracapur, MERCK, Darmstadt, Германија
- H_2O_2 (28,0% - 31,0%), p.a. - Алкалоид, Скопје
- ICP- multi element standard solution IX (100 mg/L Pb, Cd, As), CertiPur, MERCK, Darmstadt, Германија
- ICP- Zn Standard (1000 mg/L), CertiPur, MERCK, Darmstadt, Германија
- дејонизирана вода (проводливост 0,056 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

2.3. Апаратура

- Микробранова печка Anton Paar, Graz.Austria (Multiwave Microwave Sample Preparation System) со максимален притисок од 75 bar, максимална температура 300°C, јачина 1000W, 15 ml кварцни кивети и ротор со 6 лежишта.

- **Индуктивно спрегната плазма со оптички емисиони спектри "ICP-Optical Emission Spectrometer - Perkin Elmer OPTIMA 2000 DV", Shelton, CT, USA, со ултрасоничен распрскувач "CETAC - Ultrasonic Nebulizer U5000AT+".**

- Аналитичка вага Mettler H10, ($d = 0.1 \text{ mg}$), Германија.
- Хомогенизатор BLENDOR, New Hartford, Conn, U.S.A.
- Систем за ултра чиста вода TKA-LAB-Reinstwassersystem, Германија.
- Сушара Sutjeska, Југославија
- автоматски пипети FINNPIPETTE, со зафатнина: 5-40 μl , 40 - 200 μl и 200 - 1000 μl .

- стандарден лабораториски стаклен инвентар.

2.4. Методи

Подготовка на примерокот за анализа

Примероците на земјоделските култури се мијат два пати под силен млаз на вода, се плакнат со дејонизирана вода и се сушат на филтерна хартија. Потоа се мелат со блендер. Подготвените примероци на земјоделски култури и примероците на земја се сушат во сушница на 85 °C 10-12 h.

Минерализација на земјоделските култури

1 g од исушените примероци на зеленчук се става во кварцни кивети, се додава 4 ml 63% HNO_3 и 1 ml H_2O и се спалува во микробранова печка под услови кои се дадени во табела1. Минерализираните примероци преку филтер (Filtrak 388) квантитативно се префрлаат во тиквичка од 25 ml и се дополнуваат со дејонизирана вода до марката.

Табела1. Програма за минерализација на зеленчук во микробранова печка

чекор	јачина (W)	време (mm:ss)	јачина (W)	фен	притисок (bar)	T (°C)
1	100	5:00	500	1		
2	800	15:00	800	1	75	тах.300
3	0	15:00	0	3		

Минерализација на земјаша

Земјата по сушењето се хомогенизира во аван и се просејува низ сито со квадратни отвори со големина на страна од 2 mm. 0.3 g од просеаната земја се става во кварцни кивети и се спалува во микробранова печка со 4 ml 63% HNO₃ и 1 ml H₂O₂. Спалените примероци преку филтер (Filtrak 388) квантитативно се префрлаат во тиквичка од 100 ml и се дополнуваат со дејонизирана вода до марката.

Минерализацијата на земјата во микробранова печка се врши според условите дадени во табела 5.

Табела2. Програма за дигестија на земја во микробранова печка

чекор	јачина (W)	време (mm:ss)	јачина (W)	фен	притисок (bar)	T (°C)
1	700	10:00	1000	0		
2	1000	10:00	1000	0	30	max. 300
3	0	15:00	0	3		

Во така подготвените примероци се определува концентрацијата на Pb, Cd, As и Zn на ICP-OES. Брановите должини на анализираните елементи се дадени во табела 6.

Табела3. Бранови должини на меренише мешали

метали од интерес	бранова должина(нм)
Pb	220.353
Cd	214.440
As	188.979
Zn	206.200

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

3.1. Определување на содржина на Pb, Cd, As и Zn во примероци на земја и земјоделски култури

Добиените резултати од испитувањето на Pb, Cd, As и Zn во примероците земени од регионот на Скопје (околина на цементарница Усје и Јурумлери) се прикажани во Табела 15 и 16.

Т а б е л а 4. Добиени вредности за Pb, Cd, As и Zn во примероци на земјоделски култури и земја во Скопје (околина на цементарница Усје)

Земј. култури	Pb	Cd	As	Zn
Земја	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
морков	0,535	0,278	0,202	7,65
магдонос	0,313	0,133	0,120	8,25
зелка	0,61	0,149	0,057	11,35
карфиол	0,376	0,21	0,192	7,65
праз	0,439	0,23	0,091	9,35
земја	22,6	0,69	6,53	104,3

Сите добиени вредности се во рамките на дозволените концентрации на тешките метали пропишани со Правилниците (Сл.лист на РМ 118/2005 и Сл. гласник Р.С. 23/94).

Т а б е л а 5. Добиени вредности за Pb, Cd, As и Zn во примероци на земјоделски култури и земја во Скопје (Јурумлери)

Земј. култури	Pb	Cd	As	Zn
земја	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
морков	0,39	0,29	0,15	10,8
цвекло	0,3	0,16	0,14	13,0
зелка	0,253	0,119	0,19	16,85
магдонос	0,36	0,20	0,21	10,25
кромид	0,78	0,15	0,12	7,3
карфиол	0,23	0,10	0,15	13,1
праз	0,33	0,13	0,12	6,0
земја	14,5	0,61	7,22	125,8

Сите добиени вредности се во рамките на дозволените концентрации на тешките метали пропишани со Правилниците (Сл.лист на РМ 118/2005 и Сл. гласник Р.С. 23/94).

Добиените резултати од испитувањето на Pb, Cd, As и Zn во примероците земени од другите региони (Охрид, Кочани и Велес) се прикажани во Табела 6, 7 и 8.

Т а б е л а 6. Добиени вредности за Pb, Cd, As и Zn во примероци на земјоделски култури и земја од Охрид

Земј.култури	Pb	Cd	As	Zn
земја	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
морков	0,935	0,328	0,231	8,4
пашканат	0,326	0,139	0,33	15,85
зелка	0,55	0,105	0,129	17,6
цвекло	0,8	0,145	0,066	11,5
карфиол	0,41	0,166	0,192	10,95
праз	0,63	0,09	0,11	7,65
земја	28,4	1,13	8,47	186,7

Од прикажаните резултати се забележува дека само определената концентрација на кадмиум во примерокот на морков е над максимално дозволената концентрација (МДК за Cd 0,3 mg/kg сува материја).

Т а б е л а 7 . Добиени вредности за Pb, Cd, As и Zn во примероци на земјоделски култури и земја земена од Кочани

...Земј.култури	Pb	Cd	As	Zn
земја	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
морков	0,885	0,302	0,45	11,53
магдонос	0,361	0,169	0,309	13,45
зелка	0,253	0,163	0,425	18,7
карфиол	0,466	0,251	0,293	17,15
кромид	1,052	0,113	0,277	8,95
праз	0,6	0,098	0,057	7,45
земја	20,6	1,22	10,34	166,3

Од прикажаните резултати се забележува дека само определената концентрација на Cd во примерокот на морков е над максимално дозволената концентрација (МДК за Cd 0,3 mg/kg сува материја).

Т а б е л а 8. Измерени вредности за Pb, Cd, As и Zn во примероци на земјоделски култури и земја во Велес (Бошино село)

Земј.култури	Pb	Cd	As	Zn
земја	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
морков	2.01	1,92	0,335	24,13
магдонос	2,45	0,82	0,31	23,1
зелка	1,59	0,4	0,29	30,25
кромид	4,53	0,26	0,329	20,3
карфиол	1,29	0,19	0,228	31,2
земја	126,3	4,8	6,23	319,3

Во земјата во Велес измерена е зголемена концентрација на Pb, Cd и Zn, додека As е во рамките на дозволените граници.

Во земјоделските култури измерена е зголемена концентрација на Pb во кромидот, а Cd е над МДК вредностите во морковот, магдоносот и зелката.

4. ЗАКЛУЧОК

Како резултат на спроведените истражувања, користејќи индуктивно впрегната плазма со оптичка емисиона спектрометрија:

♦ Определена е концентрацијата на Pb, Cd, As и Zn во примероци на земја и земјоделски култури одгледани на истата почва. Примероците се земени од подрачјето на Скопје, Велес, Охрид и Кочани.

♦ Земјоделскиот регион на град Велес е најзагаден. Во почвата концентрацијата на Pb, Cd и Zn се над МДК, а од испитаните примероци на земјоделски култури забележана е зголемена концентрација на Pb во кромидот и Cd во морков, магнонос и зелка.

Во останатите примероци на земја (Скопје, Кочани и Охрид) концентрацијата на тешките метали се во дозволените граници, а од испитуваните примероци на земјоделски култури, во морковот од Охрид и Кочани е најдена зголемена концентрација на Cd (0,328 mg/kg - Охрид, 0,302mg/kg - Кочани).

5. ЛИТЕРАТУРА

1. Alloway, B. J., Tils, A. R. and Morgan H. (1985) in: Trace Substances in Environmental health 18, 187-201.
2. Bogdanovic, D., Dozet, D., Ubavic M. (1993): *Zemljiste i biljka* Vol.42, No1, 41-46.
3. Bowen, H. J. M. (1979), *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London.
4. Brown MM, Rhyne BC, Goyer RA, Fowler BA: Intracellular effects of chronic arsenic administration on renal proximal tubule cells. *J Toxicol. Environ Health* 1: 505-514, 1976.
5. Colbourn, P. and Thornton, I. (1978) *J. Soil Science* 29, 513-526.
6. Diehl, K. H., Rosopulo, A., Kreuzer, W., Judel, G. K. (1983). *Z. Pflanz. Bodenk.* 146, 551-559.
7. EPA: *Health Assessment Document for Cadmium*, EPA 600/8-81/023. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1987a.
8. EPA: *Special Report on Ingested Inorganic Arsenic: Skin Cancer and Nutritional Essentiality*, Risk Assessment Form. Washington, DC. U. S. Environmental Protection Agency, 1987b.
9. EPA: *Evaluation of the Potential Carcinogenicity of Lead and Lead Compounds*. EPA-600/8-89/045A. Washington, DC : U. S. Environmental Protection Agency, 1989a.
10. Flanagan PR, McLellan J, Haist J, *et al* (1978): Increased dietary cadmium Absorption in mice and human subject with iron deficiency. *Gastroenterology* 74: 841-846.
11. Fleischer, M. Sarofim, A. f. Fassett, D. W, Hammond, P. Shacklette, H. T., Nisbet I. C. T. and Epstein S. (1974), *Environ. Health Perspect.* 7-253-323
12. Frans, r. E. C. r. Skogley and G. H. Ahlgren (1956) *Weds* 4: 11-14.



**EVALUATION OF POTENTIALS AND POSSIBILITIES FOR PROTECTION OF GI OF
SELECTED TRADITIONAL FOOD PRODUCTS FROM VOJVODINA**

**VREDNOVANJE POTENCIJALA I MOGUĆNOSTI ZAŠTITE GEOGRAFSKIH
INDIKACIJA ODABRANIH TRADICIONALNIH PREHRAMBENIH PROIZVODA
FROM VOJVODINA**

Aleksandra Novaković¹, Jasna Mastilović¹, Žarko Kevrešan¹, Elizabet Janić Hajnal¹, Tanja Radusin¹

¹ *University of Novi Sad, Institute for Food Technology, 21000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1,
Serbia*

¹*Institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu*

aleksandra.novakovic@fins.uns.ac.rs; jasna.mastilovic@fins.uns.ac.rs;
zarko.kevresan@fins.uns.ac.rs; elizabet.janich@fins.uns.ac.rs; tanja.radusin@fins.uns.ac.rs

Abstract

Protection of geographic indication is considered to be one of the paths in promotion and market evaluation of traditional food products. In order to evaluate selected traditional products from Vojvodina concerning their potential and possibilities not only for protection of their geographic indications but also for successful marketing of protected products criteria important for evaluation of significant aspects of protection and marketing were defined and evaluated based on available information and opinion of structured group of food technology and GI protection experts. Based on obtained results products were ranked concerning the specificities of region and product, current and potential production and marketing and protection prerequisites.

Key words: traditional products, protection, criteria, evaluation

Izvod

Zaštita geografskih indikacija predstavlja jedan od načina u promociji i tržišnom vrednovanju tradicionalnih prehrambenih proizvoda. U cilju evaluacije odabranih tradicionalnih proizvoda iz Vojvodine u pogledu njihovog potencijala i mogućnosti ne samo zaštite geografskih indikacija, već i uspešnog marketinga zaštićenih proizvoda, definisani su kriterijumi od značaja za vrednovanje bitnih aspekata zaštite i marketinga. Ovi kriterijumi su za odabrane proizvode vrednovani na bazi raspoloživih informacija i stava strukturirane grupe stručnjaka iz oblasti prehrambenih tehnologija i zaštite geografskih indikacija. Na bazi dobijenih rezultata proizvodi su rangirani u pogledu specifičnosti regiona proizvodnje i samog proizvoda, trenutne i potencijalne proizvodnje, i ispunjenja bitnih preduslova za uspešnu zaštitu i marketing.

Ključne riječi: tradicionalni proizvodi, zaštita, kriterijumi, vrednovanje

Introduction

Protection of geographic indication and traditional specialties of food products became recently one of the important issues in promotion and market evaluation of such products. Traditional foods reflect cultural inheritance and have left their imprints on contemporary dietary patterns [1].

The internationally applicable rules concerning geographic indications, designation of origin and traditional specialties are defined in EU regulations 509 and 510 from 2006 [2] [3]. The term "traditional" is not yet adequately defined nor protected at a national legislative level. [4]. Moreover, it is often intentionally or unintentionally misused. The lack of legislation allows for occurrences of misleading food products circulating under the claim that there are traditional even though they meet few, if any, of the generally understood criteria. Therefore, the important issues of registration and standardization of traditional foods arise in order for these products (1) to be protected against imitations, (2) to be of high quality and (3) to conform to contemporary rules of appropriate and safe production [5]. Additionally the aspect of possibilities for commercialization of protected products at national and international markets has to be taken into account [1].

A way to ensure authenticity and high quality of traditional food products is to establish criteria for their registration that will thereafter determine standards for their commercial production. [6]. The registration of traditional foods could motivate their small-scale production throughout Europe and expand their export potential to countries outside the ones in which they originate [7].

The aim of the research presented in this paper is the evaluation of selected traditional products from Vojvodina in respect to their potentials and possibilities for protection of geographic indications and their potentials for successful marketing of protected products on the basis of defined criteria of importance for evaluation of aspects of protection and marketing of potential GI products.

Materials and methods

Evaluation of potential of agro-food products from Vojvodina was conducted on the basis of the criteria characterizing the potentials of evaluated products from the aspect of (a) justified protection of their GI or traditional properties and (b) successful branding and marketing of the products. The criteria are presented in Table 1.

Products to be evaluated were selected from the lists of products (a) already protected at national level by Serbian institute for intellectual property or (b) being supported for elaboration of protection by authorities of Vojvodina or Serbia. Evaluated products are the following: Cabbage from Futog (Futoški sveži kupus), Sour cabbage from Futog (Futoški kiseli kupus), Cipovka from Vojvodina (Vojvođanska cipovka), Štrudla from Vojvodina (Vojvođanska štrudla), Kuglof from Karlovci (Karlovački kuglof), Meat from autochthones pig breed Mangulica, Kulen from Petrovac (Petrovački kulen), Sausage from Srem (Sremska kobasica), Kulen from Srem (Sremski kulen), Cheese from Sombor (Somborski sir), Cheese from Mokrin (Mokrinski sir), Ground pepper from Kneževac (Kneževačka paprika), Ground pepper from Petrovac (Petrovačka paprika) and Water from Jazak (Jazak voda)

Defined criteria were evaluated for all selected products by structured group of experts having background in (a) food technologies (b) protection of GI of agro-food products and (c) situation on food market. Homogeneous expert panel was formed and the members of the panel provided independent answers to the questionnaire.

Obtained results were statistically processed, average values of evaluation of all criteria were calculated and significance of differences among the average evaluations were compared on the basis of Duncan's multiple range test. Statistical software Statistica 9.1 was used.

Table 1 – Questionnaire for evaluation of potential of agro food products for protection and marketing of GIs

CRITERIA / QUESTIONS	OFFERED ANSWERS
POTENTIAL FOR PROTECTION	
Tradition of production	from 1-very short do 5 very long
Width of the production region	from 1-only in small area to 5 out of Serbian borders
Differentiation from similar products from other regions	from 1- very different to 5 negligible differences
Influence of regional conditions on product's characteristics	from 1- no influence to 5 very significant influence
Special knowledge and skills needed for production	from 1 general knowledge to 5 – very specific knowledge
Regional factors influencing the product's characteristics	1- climate, 2- soil, 3- autochthones breeds, 4-specific knowledge, 5 microflora)
Key differences in respects to the products from the same group	1- processes, 2- raw materials, 3 - composition, 4 - supplements
POTENTIAL FOR BRANDING AND MARKETING	
Actual number of producers	From 1- only few producers to 5 – very large number of producers
Share being placed to the market at the moment	from 1 – negligible quantities to 5 – important quantities
Uniformity of characteristics of produced quantities	from 1- non uniform quality to 5- very uniform quality
Seasonality of production	from 1- very seasonal to 5 not seasonal at all
Seasonality of marketing	from 1- very seasonal to 5 not seasonal at all
Recognition of the product out of the region	from 1- non recognized to 5- globally recognized
Dominant structure of the producers	1- farms, 2- cooperatives, 3- entrepreneurs, 4- SMEs, 5- restaurants, 6- large companies
Existence of producer's association	0-no 1-yes

Results and discussion

The discussion of the evaluation of selected traditional products from Vojvodina is presented in two parts: the first part covers the potentials for protection of GI and traditional properties and the second the possibilities for successful branding and marketing.

The first group of criteria directed to evaluation of protection of GI and traditional properties consists of the following aspects: tradition of production, width of the production region, differentiation from similar products from other regions, influence of regional conditions on product's characteristics and special knowledge and skills needed for production. The results obtained on the basis of statistically processed questionnaire are presented in table 2.

Table.2 Evaluation of potentials for protection of GI and traditional properties

PRODUCT	Tradition of production	Differences in the group	Influence of regional conditions	Width of the region	Specific knowledge and skills	Recognition out of the region	Product average
FUTOŠKI SVEŽI KUPUS	4,71 ^c	2,57 ^{abc}	4,14 ^c	1,28 ^{ab}	3,14 ^{bc}	3,42 ^{abcd}	3,21
FUTOŠKI KISELI KUPUS	4,66 ^c	2,50 ^{abc}	3,50 ^{bc}	1,50 ^{abc}	3,83 ^c	4,00 ^{bcd}	3,33
VOJVOĐANSKA CIPOVKA	3,85 ^{bc}	3,28 ^{bce}	1,57 ^a	2,42 ^{bcd}	3,85 ^c	2,14 ^a	2,85
VOJVOĐANSKA ŠTRUDLA	4,14 ^{bc}	3,71 ^{ce}	1,42 ^a	3,42 ^{de}	3,14 ^{bc}	2,57 ^a	3,06
KARLOVACKI KUGLOF	3,66 ^{bc}	3,00 ^{abc}	1,33 ^a	1,66 ^{abc}	3,50 ^{bc}	2,16 ^a	2,55
MANGULICA	3,00 ^{ab}	3,00 ^{abc}	2,80 ^{abc}	3,80 ^{de}	2,40 ^{ab}	3,40 ^{abcd}	3,06
PETROVACKI KULEN	4,66 ^c	2,16 ^{ab}	2,83 ^{abc}	1,50 ^{abc}	3,88 ^c	2,83 ^{abc}	2,97
SREMSKA KOBASICA	4,83 ^c	1,66 ^a	2,33 ^{ab}	3,50 ^{de}	3,66 ^c	4,33 ^d	3,38
SREMSKI KULEN	4,83 ^c	2,00 ^{ab}	2,66 ^{abc}	2,66 ^{cd}	4,00 ^c	4,00 ^{bcd}	3,35
SOMBORSKI SIR	4,28 ^c	3,28 ^{bce}	2,71 ^{abc}	1,42 ^{abc}	4,14 ^c	2,57 ^a	3,06
MOKRINSKI SIR	4,14 ^c	2,57 ^{abc}	2,71 ^{abc}	1,28 ^{ab}	4,14 ^c	2,71 ^{ab}	2,92
KNEŽEVAČKA PAPRIKA	4,85 ^c	2,71 ^{abc}	3,42 ^{bc}	1,42 ^{abc}	3,28 ^{bc}	4,14 ^{cd}	3,30
PETROVAČKA PAPRIKA	4,40 ^c	3,20 ^{bce}	3,40 ^{bc}	1,20 ^{ab}	3,20 ^{bc}	3,20 ^{abcd}	3,10
JAZAK VODA	2,00 ^a	4,50 ^e	3,66 ^{bc}	1,00 ^a	1,83 ^a	3,50 ^{abcd}	2,74
Average criterion	4,14	2,86	2,74	2,00	3,42	3,21	

The analysis of the first group of criteria pointed out that the tradition of production is a criterion with the highest evaluation rating indicating that the tradition is the most important aspect for protection of GI and

traditional products from Vojvodina. The only product with statistically lower evaluation of tradition is Voda Jazak for which exploitation started recently.

Based on the second criterion, concerning specific knowledge and skills needed for production of selected products, the products differentiate into two groups: the first large group for which experts evaluate the needs for specific knowledge and skills high, and the second group for which experts consider that only general knowledge is needed like Jazak voda and mangulica.

The criterion width of the production region differentiates products into two groups: the products which are produced in wider region like Vojvođanska cipovka, Sremski kulen, Vojvođanska štrudla, Sremska kobasica and Mangulica and other products which are produced in rather narrow regions.

The analysis of the values of evaluations for influence of the region the products with high evaluations like Jazak voda, Futoški sveži kupus, Futoški kiseli kupus, Kneževačka paprika, Petrovački kulen differentiate from the other products. These high values are related to low evaluations of width of the region. For these products specific properties are exactly the consequence of influence of conditions in the production region making borders of the region narrow.

Finally the composite evaluation of selected products on the basis of first group of criteria evaluation potentials for GI and traditional properties protection was performed. The results are presented in Fig. 1.

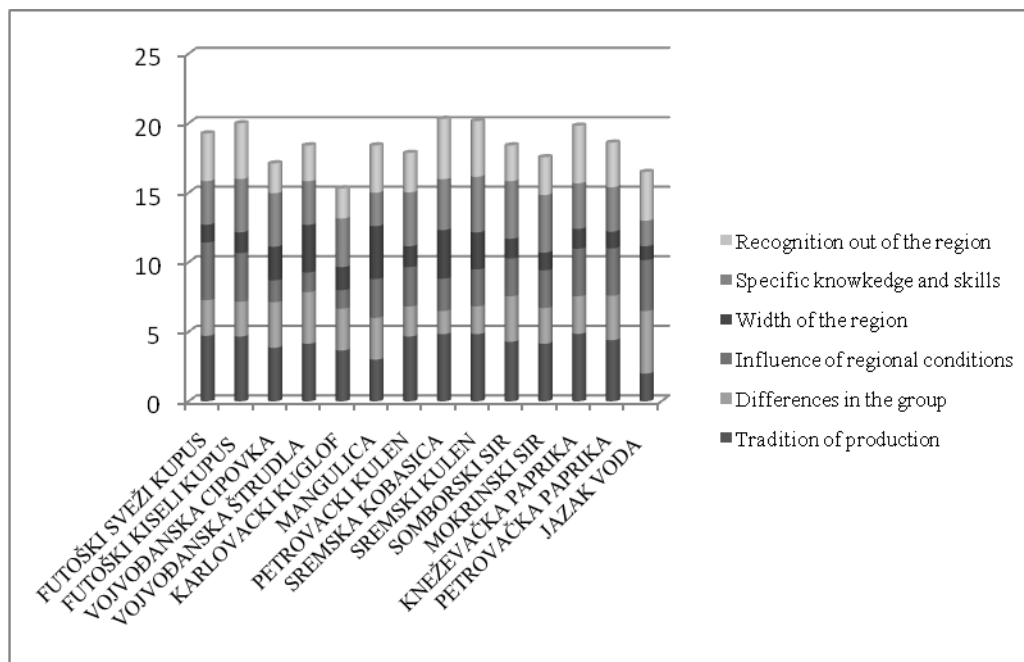


Fig. 1 Composite evaluation of criteria defining potentials for GI protection

The products which are the most highly evaluated are the ones which are already protected or are in the process of protection: Futoški kiseli kupus, Futoški sveži kupus, Sremski kulen, Vojvođanska

štrudla, Kneževačka paprika, Sremska kobasica, Petrovački kulen, Somborski sir, Mangulica i Vojvođanska cipovka.

Influence of the region on the quality of the products was evaluated on the basis of five factors. Graphic presentation of obtained results is provided in Fig.2. Results differentiate products which differentiate on the basis of specific knowledge involved in their production (Vojvođanska cipovka, Vojvođanska štrudla, Karlovački kuglof, Sremska kobasica, Sremski kulen, Petrovački kulen, Mokrinski sir i Somborski sir). Other factors including autochthonous races and breeds, soil and climate, and combination of more than one factor are distributed quite equally as the determinants of quality of selected products.

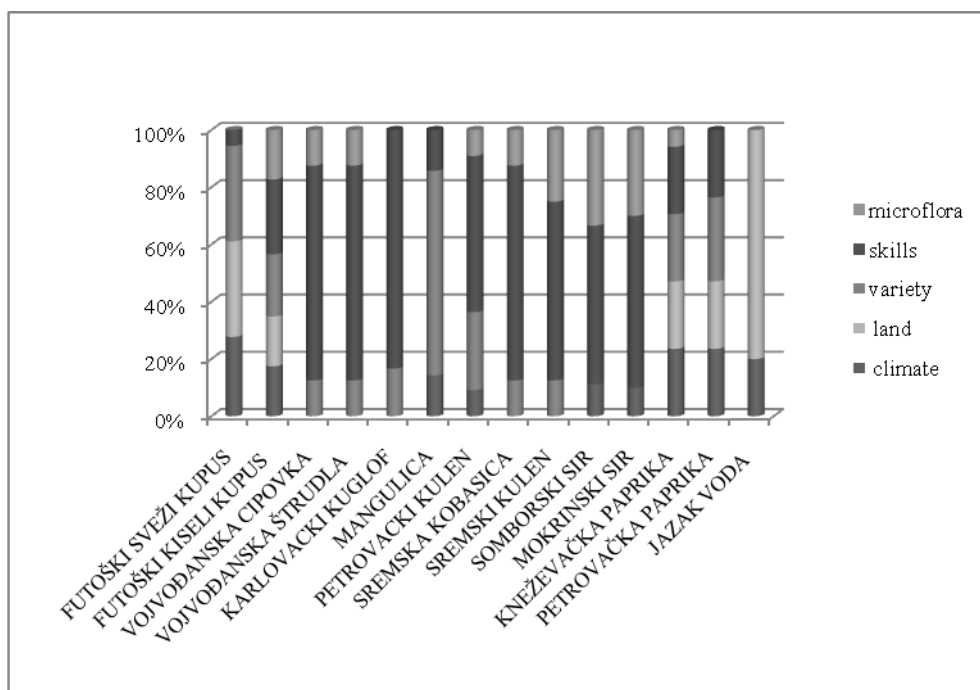


Fig.2 Factors based on characteristics of the region influencing product's quality

Analysis of the factors which describe the key features which differentiate tested traditional products in comparison to the products which belong to the same group is presented in Fig 3. Presented analysis indicates that the feature differentiating the most of products is not the chemical composition and point out at the production procedure as the differentiating feature.

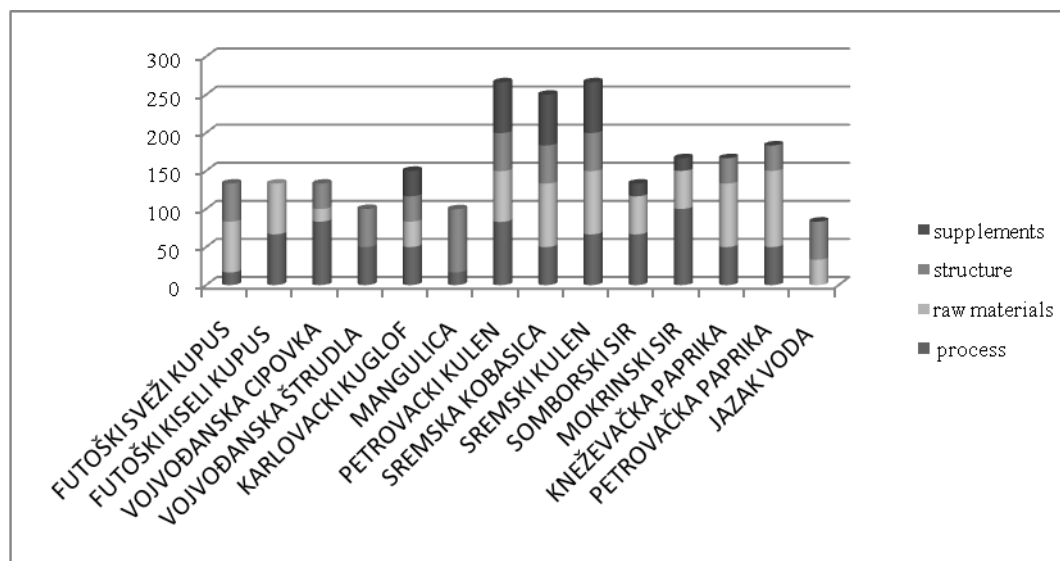


Fig.3 Key features differentiating selected products from the products of the same group

The second group of criteria which were analyzed is related to potentials and possibilities for branding, promotion and marketing of selected products on the basis of protected GI and traditional properties. The following criteria were defined for this purpose: recognition of the products out of the production region, seasonality of production and offer, uniformity of produced quantities and the number of the producers. The results of the statistical data evaluation are presented in table 3, and comparison among composite evaluation of selected products is presented in Fig.4.

Analysis of criteria related to possibilities and potentials for branding, promoting and marketing of products points out primarily at the problem of small number of producers. This problem is especially expressed for the products like Karlovački kuglof, Mangulicu, Petrovačku paprika resulting also in small production volumes but also in the cases where the production is carried out by one, or several industrial companies like Jazak voda and Kneževačka paprika.

Table.3 Evaluation of potentials for branding, promotion and marketing of selected products

	Number of producers	Uniformity of produced volumes	Share of products placed on the market	Seasonality of production	Seasonality of offer	Recognition out of the region
FUTOŠKI SVEŽI KUPUS	4,00 ^{efg}	3,71 ^{ab}	4,00 ^{def}	1,42 ^a	1,57 ^a	3,42 ^{abcd}
FUTOŠKI KISELI KUPUS	3,33 ^{cdef}	4,00 ^{ab}	4,16 ^{ef}	2,50 ^b	2,66 ^a	4,00 ^{bcd}
VOJVOĐANSKA CIPOVKA	2,85 ^{bcd}	3,00 ^a	2,71 ^{ab}	5,00 ^d	5,00 ^b	2,14 ^a
VOJVOĐANSKA ŠTRUDLA	3,71 ^{bcd}	3,00 ^a	2,28 ^{ab}	5,00 ^d	5,00 ^b	2,57 ^a
KARLOVACKI KUGLOF	2,16 ^{bc}	3,83 ^{ab}	1,16 ^a	5,00 ^d	5,00 ^b	2,16 ^a
MANGULICA	2,00 ^{ab}	3,80 ^{ab}	2,40 ^{ab}	4,60 ^{cd}	4,80 ^b	3,40 ^{abcd}
PETROVACKI KULEN	2,83 ^{bcd}	3,66 ^{ab}	3,33 ^{bcd}	3,83 ^c	4,00 ^b	2,83 ^{abc}
SREMSKA KOBASICA	4,83 ^g	4,00 ^{ab}	4,50 ^f	4,33 ^{cd}	4,66 ^b	4,33 ^d
SREMSKI KULEN	4,50 ^{fg}	4,00 ^c	4,33 ^{ef}	4,33 ^{cd}	4,66 ^b	4,00 ^{bcd}
SOMBORSKI SIR	2,85 ^{bcd}	3,57 ^{ab}	3,00 ^{bcd}	4,57 ^{cd}	4,28 ^b	2,57 ^a
MOKRINSKI SIR	3,00 ^{bcd}	3,85 ^{ab}	3,00 ^{bcd}	4,57 ^{cd}	4,42 ^b	2,71 ^{ab}
KNEŽEVAČKA PAPRIKA	2,57 ^{bcd}	4,00 ^{ab}	4,71 ^f	2,28 ^{ab}	4,42 ^b	4,14 ^{cd}
PETROVAČKA PAPRIKA	2,80 ^{bcd}	3,40 ^{ab}	2,80 ^{bc}	2,00 ^{ab}	4,20 ^b	3,20 ^{abcd}
JAZAK VODA	1,00 ^a	4,50 ^b	3,83 ^{cdef}	5,00 ^d	5,00 ^b	3,50 ^{abcd}
	2,75	3,73	3,30	3,88	4,26	3,21

Presented results indicate that the products are mainly characterized with uniform quality of produced volumes. Shares of produced volumes which are placed to the market are low in the cases of Karlovački kuglof, Vojvođanska cipovka, Vojvođanska štrudla, Petrovačka paprika. Seasonality of production has to be considered for products like Futoški sveži and kiseli kupus, Petrovačka and Kneževačka paprika, while the seasonality of offer is expressed only in the case of Futoški sveži kupus. Products which are recognized out of the production region are before all Kneževačka paprika, Mangulica, Sremski kulen, Futoški kupus indicating starting marketing advantage for these products. These products are more or less already present at the market and the GI protection procedure is completed or under completion.

Products produced by large number of small producers, for which protection of GI and traditional properties and proper marketing of the products should be the initiators of rural development of the region like Futoski kupus, Karlovacki kuglof, mangulica, Petrova;ki kulen, Somborski sir, Mokrinski sir and Petrovačka paprika are rated as the least convenient for branding, marketing and promotion. This finding confirms that complex coordinated activities are needed in order to realize successful marketing of these products.

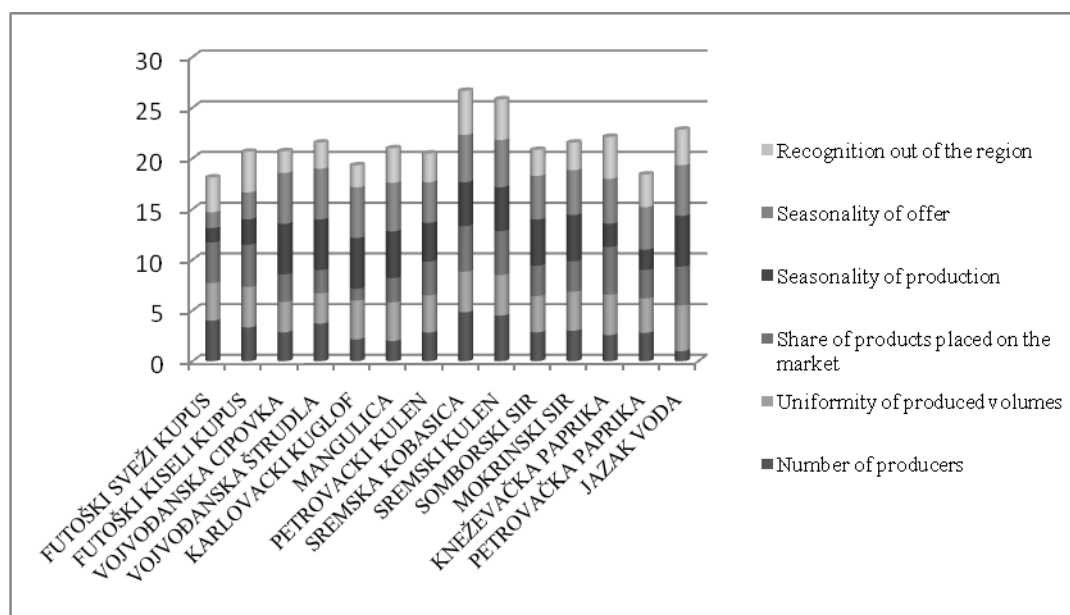


Fig.4 Composite evaluation of criteria defining potentials for branding, promotion and marketing

Finally for successful marketing activities the dominant structure of the producers is of high importance. The overview of the structure of existing producers obtained on the basis of answers from the experts involved in research is presented in Fig.5.

For a number of products, before all Jazak voda, Mangulica, Sremska kobasica and Sremski kulen exist quite small number of producers (or even only one producer). Other products are produced by quite large number of producers from different groups. This fact points out additionally at the importance of cooperation among producers and with other stakeholders.

The questionnaire showed that active producer's associations function primarily in the cases of Futoski kupus, Karlovački kuglof and Petrovački kulen.

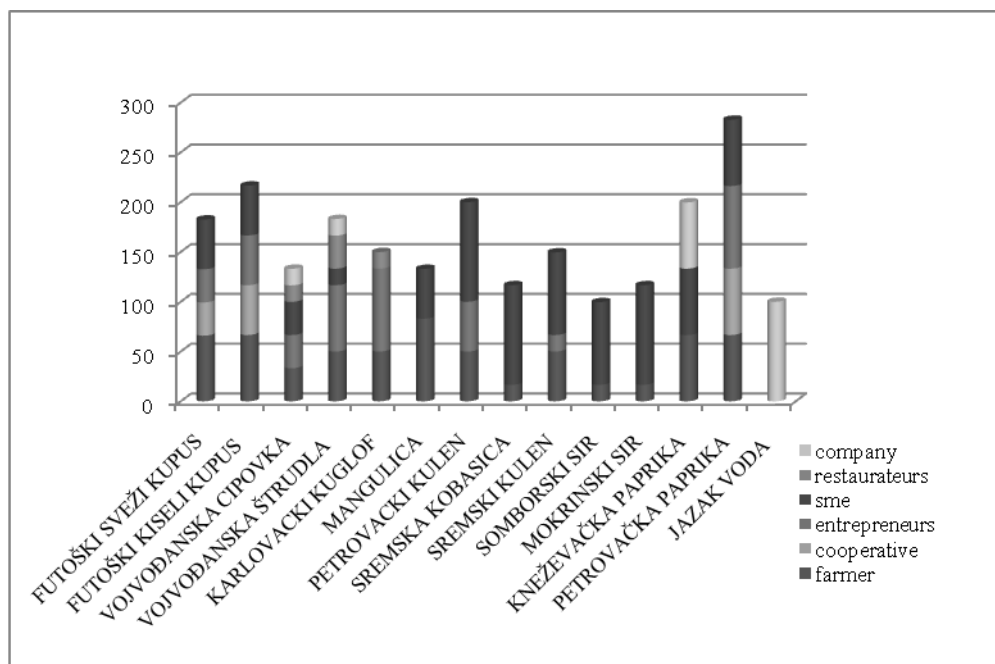


Fig. 5 Structure of existing producers of selected products

Conclusions

Evaluation of potentials and possibilities for protection of GI of traditional agro-food products from Vojvodina based on the evaluation of criteria of importance for protection and for branding and marketing of selected GI products from Vojvodina confirmed high potentials of selected products.

The characteristic which was the highest rated for the most products is tradition, while the most important aspect of differentiation form products of the same group is production procedure.

Marketing advantages were identified for products which originate from regional characteristics and tradition of the region but are produced by several or one large producers, For the products which are produced by many producers and which thus can have impact on rural development the process of branding, promoting and marketing requires coordinated action of all stakeholders.

References

1. Antonia Trichopoulou*, Stavroula Soukara, Effie Vasilopoulou: Traditional foods: a science and society perspective, *Trends in Food Science & Technology* 18 (2007) 420e427
2. Commission of the European Communities (2006a). Council Regulation (EC) No 510/2006 of 20 March 2006 on the protection of geographical indications and designations of origin for agricultural products and foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, L93, 12e25.
3. Commission of the European Communities (2006b). Council Regulation (EC) No 509/2006 of 20 March 2006 on agricultural products and foodstuffs as traditional specialties guaranteed. *Official Journal of the European Union*, L93, 1e11.
4. Zakon o oznakama geografskog porekla("Sl. glasnik RS", br. 18/2010).
5. Cayot, N. (2007). Sensory quality of traditional foods. *Food Chemistry*, 101(1), 154e162.
6. Slimani, N., Fahey, M., Welch, A. A., Wirfalt, E., Stripp, C., Bergstrom, E., et al. (2002). Diversity of dietary patterns observed in the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition (EPIC) project. *Public Health Nutrition*, 5(6B), 1311e1328.
7. Tregear, A., Arfini, F., Belletti, G., & Marescotti, A. (2007). Regional foods and rural development: the role of product qualification. *Journal of Rural Studies*, 23, 12e22.
8. Jordana, J. (2000). Traditional foods: challenges facing the European food industry. *Food Research International*, 33, 147e152.



EFFECT OF HEAT CAPACITY ON CHANGE OF STATE OF SEMI-IDEAL GAS ON THE ADIABATIC EXAMPLE

UTICAJ TOPLOTNOG KAPACITETA NA TOK PROMENE STANJA POLUIDEALNOG GASA NA PRIMERU ADIJABATE

Branko Pejovic, Miladin Gligoric, Aleksandar Dosic, Milovan Jotanovic

*Faculty of Technology Zvornik, Bosnia and Herzegovina
Tehnološki fakultet Zvornik, Bosna i Hercegovina*

Abstract

Starting from the first law of thermodynamics written in differential form, in this paper, in case of adiabatic change of state carried all three of its characteristic equation. With this, the effect of temperature on changes of heat capacity is neglected and taken into a linear form. Main adiabatic equations, obtained by solving differential equations, using appropriate mathematical transformation.

At the end of the paper, analysis of the obtained equation is present in the (p, v) diagram.

Key words: heat capacity, semi-ideal and ideal gas, adiabatic changes, thermal equation of state, the first law of thermodynamics.

Izvod

Polazeći od prvog zakona termodinamike napisanog u diferencijalnom obliku, u radu su, za slučaj adijabatske promene stanja izvedene sve tri njene karakteristične jednačine. Pri ovome, uticaj temperature na promene toplotnog kapaciteta nije zanemaren i uzet je u linearnom obliku. Glavna jednačina adijabate, dobijena je rešavanjem diferencijalne jednačine, koristeći odgovarajuće matematičke transformacije.

Na kraju rada, izvršena je analiza dobijenih jednačina prikazom u (p, v) dijagramu.

Ključne reči: toplotni kapacitet, poluidealan i idealni gas, adijabatska promena, termička jednačina stanja, prvi zakon termodinamike.

1. UVODNA RAZMATRANJA

Kod idealnih gasova, za koje važi jednačina stanja idealnog gasa, specifični toplotni kapacitet ne zavisi od temperature. Specifični toplotni kapaciteti c_p i c_v za gasove koji se ponašaju po modelu idealnog gasa određuje se na osnovu molekularno-kinetičke teorije [1,2,3].

U okviru termodinamičkih analiza, razlikuje se i pojam poluidealnih gasova kod kojih se uzima u obzir zavisnost specifičnog toplotnog kapaciteta od temperature, pri čemu i za njih važi jednačina stanja idealnog gasa. U vezi sa ovim odslikava se situacija koja je bliža realnosti, prema kojoj se, na mnoge realne gasove, pri određenim uslovima može primeniti jednačina stanja idealnog gasa [4,5,6].

S druge strane, u velikom broju slučajeva, zavisnost toplotnog kapaciteta od temperature, mora se uzeti u obzir, s obzirom da je ta zavisnost u obliku stepenog reda [7,8,9]:

$$c = \alpha + \beta \cdot t + \vartheta \cdot t^2 + \dots \quad (1)$$

Za većinu tehničkih proračuna, dovoljno tačni rezultati se dobijaju korišćenjem linearnog izraza:

$$c = \alpha_1 + \beta_1 \cdot t \quad (2)$$

Za slučaj da je specifični toplotni kapacitet pri stalnoj zapremini i stalnom pritisku poznat u linearnom obliku:

$$\begin{aligned} c_v &= c_{v_o} + a \cdot T \\ c_p &= c_{p_o} + a \cdot T \end{aligned} \quad (3)$$

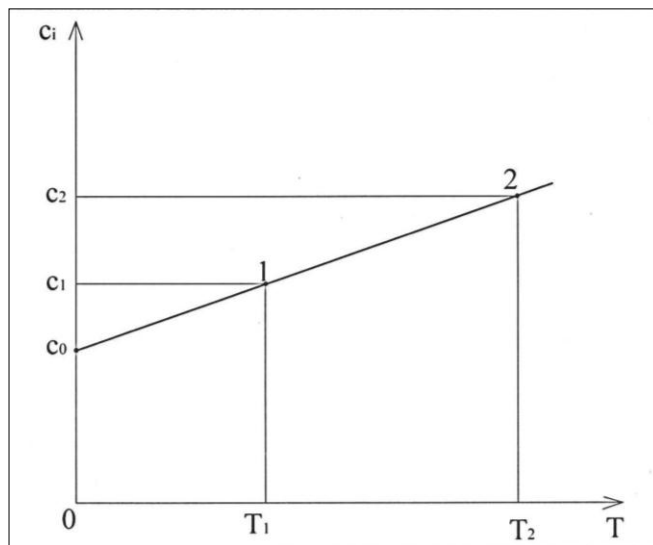
Proračuni će biti znatno uprošćeni, što neće mnogo uticati na tačnost.

Očigledno, odavde je:

$$c_p - c_v = c_{p_o} - c_{v_o} = R \quad (4)$$

Treba zapaziti da su relacije (3) izražene preko apsolutnih temperatura T .

Principijelna zavisnost specifičnog toplotnog kapaciteta od temperature prema relaciji (3) data je na slici 1.



Slika 1. Linearna zavisnost specifičnog toplotnog kapaciteta od temperature

2. POSTAVKA PROBLEMA

Uticaj toplotnog kapaciteta na tok promene stanja biće analiziran na primeru adijabatske promene stanja. Datu analizu, kao što će se videti biće moguće primeniti i na druge promene stanja. Pri ovome treba očekivati da će izvedene jednačine odgovarati više realnom stanju od postojećih kod kojih je toplotni kapacitet konstantan.

Kao što je poznato, politropska promena stanja radnog tela, koja protiče bez razmene toplote između radnog tela i okoline, $\Delta q = 0$, naziva se adijabatska promena stanja, [8,9,10].

Mnoge promene stanja u tehničkoj praksi, zbog brzine odvijanja ili dobre izolacije, mogu se praktično smatrati adijabatskim.

Jednačine adijabate su:

$$p \cdot V^k = \text{const} , \quad p^{1-k} T^k = \text{const} , \quad T \cdot V^{k-1} = \text{const} \quad (5)$$

ovde je odnos $k = \frac{c_p}{c_v}$ eksponent adijabate.

3. ODREĐIVANJE JEDNAČINA ADIJABATE

Pri ovome, može se poći od analitičkog izraza prvog zakona termodinamike napisanog u diferencijalnom obliku, [5,6,8]:

$$dq = du + p \cdot dv \quad (6)$$

Uzimajući u obzir zavisnost (3), promena unutrašnje energije biće:

$$du = c_v \cdot dT = (c_{v_o} + a \cdot T) \cdot dT \quad (7)$$

Sada zakon (6), za adijabatsku promenu prelazi u :

$$dq = (c_{v_o} + a \cdot T) \cdot dT + p \cdot dv = 0 \quad (8)$$

Iz ove jednačine, pritisak ćemo eliminisati koristeći jednačinu stanja idealnog stanja $p = RT/v$, odnosno:

$$\begin{aligned} dq &= (c_{v_o} + a \cdot T) \cdot dT + \frac{RT}{v} dv = 0 \\ c_{v_o} \cdot dT + a \cdot T \cdot dT + \frac{(c_{p_o} - c_{v_o})T}{v} dv &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

ovde je gasna konstanta R zamenjena prema relaciji (4).

Delenjem diferencijalne jednačine (9) sa T biće:

$$c_{v_o} \frac{dT}{T} + a \cdot dT + (c_{p_o} - c_{v_o}) \frac{dv}{v} = 0 \quad (10)$$

Integriranjem jednačine (10) od stanja 1 do stanja 2 biće:

$$c_{v_o} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + a \int_{T_1}^{T_2} dT + (c_{p_o} - c_{v_o}) \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = 0 \quad (11)$$

$$c_{v_o} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + a(T_2 - T_1) + (c_{p_o} - c_{v_o}) \ln \frac{v_2}{v_1} = 0 \quad (12)$$

Delenjem (12) sa c_{v_o} biće:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{a}{c_{v_o}} \cdot (T_2 - T_1) + \frac{c_{p_o} - c_{v_o}}{c_{v_o}} \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} = 0 \quad (13)$$

Član koji zavisi od specifičnih kapaciteta u relaciji (13), može se izraziti kao:

$$\frac{c_{p_o} - c_{v_o}}{c_{v_o}} = \frac{c_{p_o}}{c_{v_o}} - 1 = k_o - 1 \quad (14)$$

Ovde je uvedena oznaka $k_o = \frac{c_{p_o}}{c_{v_o}}$.

Zamenom (14) u (13) dobija se :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{a}{c_{v_o}} (T_2 - T_1) + (k_o - 1) \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} = 0 \quad (15)$$

Treba zapaziti da je ovde $k_o \neq k = \frac{c_p}{c_v}$.

Iz relacije (15) sledi da je :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{a}{c_{v_o}} \cdot (T_2 - T_1) + \ln \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k_o - 1} = 0 \quad (16)$$

Po definiciji logaritma proizvoda biće :

$$\ln \left[\frac{T_2}{T_1} \cdot \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{k_o - 1} \right] = \frac{a}{c_{v_o}} (T_1 - T_2) \quad (17)$$

odnosno :

$$\frac{T_2}{T_1} \cdot \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{k_o-1} = e^{\frac{a}{c_{vo}}(T_1-T_2)} = e^{\frac{a}{c_{vo}}T_1 - \frac{a}{c_{vo}}T_2} \quad (18)$$

Jednačina (18) može se napisati u obliku :

$$\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{k_o-1} = \frac{e^{\frac{a}{c_{vo}}T_1}}{e^{\frac{a}{c_{vo}}T_2}} \quad (19)$$

odnosno :

$$\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{v_2^{k_o-1}}{v_1^{k_o-1}} = \frac{e^{\frac{a}{c_{vo}}T_1}}{e^{\frac{a}{c_{vo}}T_2}} \quad (20)$$

Odavde sledi da je :

$$T_1 \cdot v_1^{k_o-1} e^{\frac{a}{c_{vo}}T_1} = T_2 \cdot v_2^{k_o-1} \cdot e^{\frac{a}{c_{vo}}T_2} \quad (21)$$

ili u obliku:

$$T \cdot v^{k_o-1} \cdot e^{\frac{a}{c_{vo}}T} = const \quad (22)$$

Za a=0, prema (22) biće:

$$T \cdot v^{k-1} = const$$

što predstavlja jednu od jednačina adijabate za slučaj idealnog gasa kada je uticaj temperature na toplotni kapacitet zanemaren.

Iz relacije za jednačinu stanja, (tačke 1 i 2), biće:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} \quad (23)$$

Zamenom (23) u (18) biće:

$$\frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{k_o - 1} = e^{\frac{a}{c_{v_o}}(T_1 - T_2)} \quad (24)$$

odnosno :

$$\frac{p_2}{p_1} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{k_o} = e^{\frac{a}{c_{v_o}}(T_1 - T_2)} \quad (25)$$

U relaciji (25), temperatura se može eliminisati preko jednačine stanja idealnog gasa $T=pv/R$, tj. sledi da je:

$$\frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{v_2^{k_o}}{v_1^{k_o}} = e^{\frac{a}{c_{v_o}} \left[\frac{p_1 v_1}{R} - \frac{p_2 v_2}{R} \right]} \quad (26)$$

$$\frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{v_2^{k_o}}{v_1^{k_o}} = e^{\frac{a}{c_{v_o}^2} \left(\frac{p_1 v_1}{k_o - 1} - \frac{p_2 v_2}{k_o - 1} \right)} = \frac{e^{\frac{a}{c_{v_o}^2} \cdot \frac{p_1 v_1}{k_o - 1}}}{e^{\frac{a}{c_{v_o}^2} \cdot \frac{p_2 v_2}{k_o - 1}}} \quad (27)$$

Iz jednačine (27) je:

$$p_2 \cdot p_2^{k_o} \cdot e^{\frac{a}{c_{v_o}^2} \cdot \frac{p_2 v_2}{k_o - 1}} = p_1 \cdot v_1^{k_o} \cdot e^{\frac{a}{c_{v_o}^2} \cdot \frac{p_1 v_1}{k_o - 1}} \quad (28)$$

ili konačno :

$$p \cdot v^{k_o} \cdot e^{\frac{a}{c_{v_o}^2} \cdot \frac{p \cdot v}{k_o - 1}} = \text{const} \quad (29)$$

Jednačina (29) je glavna jednačina adijabate s obzirom na postavljeni problem.

Očigledno, za $a=0$, biće $p \cdot v^k = \text{const}$ što predstavlja jednačinu adijabate za slučaj da je zanemaren uticaj temperature na toplotni kapacitet.

Prema jednačini (23), odnos zapremine biće

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1 \cdot p_2}{T_2 \cdot p_1} \quad (30)$$

Iz relacije (19) sledi da je :

$$\frac{T_1}{T_2} \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k_o-1} \cdot e^{\frac{a}{c_{v_o}} T_1} = e^{\frac{a}{c_{v_o}} T_2} \quad (31)$$

Zamenom (30) u (31) biće:

$$\frac{T_1^{k_o}}{p_1^{k_o-1}} \cdot e^{\frac{a}{c_{v_o}} T_1} = \frac{T_2^{k_o}}{p_2^{k_o-1}} \cdot e^{\frac{a}{c_{v_o}} T_2} \quad (32)$$

Odavde sledi da je:

$$T^{k_o} \cdot p^{1-k_o} \cdot e^{\frac{a}{c_{v_o}} T} = const \quad (33)$$

Očigledno da iz izraza (33), za $a = 0$ sledi da je:

$$T^{k_o} \cdot p^{1-k_o} = const$$

što predstavlja treću jednačinu adijabate za slučaj kada je uticaj temperature na toplotni kapacitet zanemaren.

4. ANALIZA DOBIJENIH REZULTATA

Za klasičnu adijabatu 12 važi da je:

$$p_1 \cdot v_1^k = p_2 \cdot v_2^k \quad (34)$$

Za adijabatu 12', gde nije zanemaren uticaj temperature na toplotni kapacitet biće prema (29):

$$p_1 \cdot v_1^k \cdot e^{a_c \cdot p_1 \cdot v_1} = p_2 \cdot v_2^k \cdot e^{a_c \cdot p_2 \cdot v_2} \quad (35)$$

Ovde je radi jednostavnosti uvedeno da je: $a_c = \frac{a}{c_{v_o}^2} \cdot \frac{1}{k_o - 1}$

Deljenjem relacija (35) i (34) uzimajući u obzir da je prema slici 2, $v_2 = v_2'$, biće :

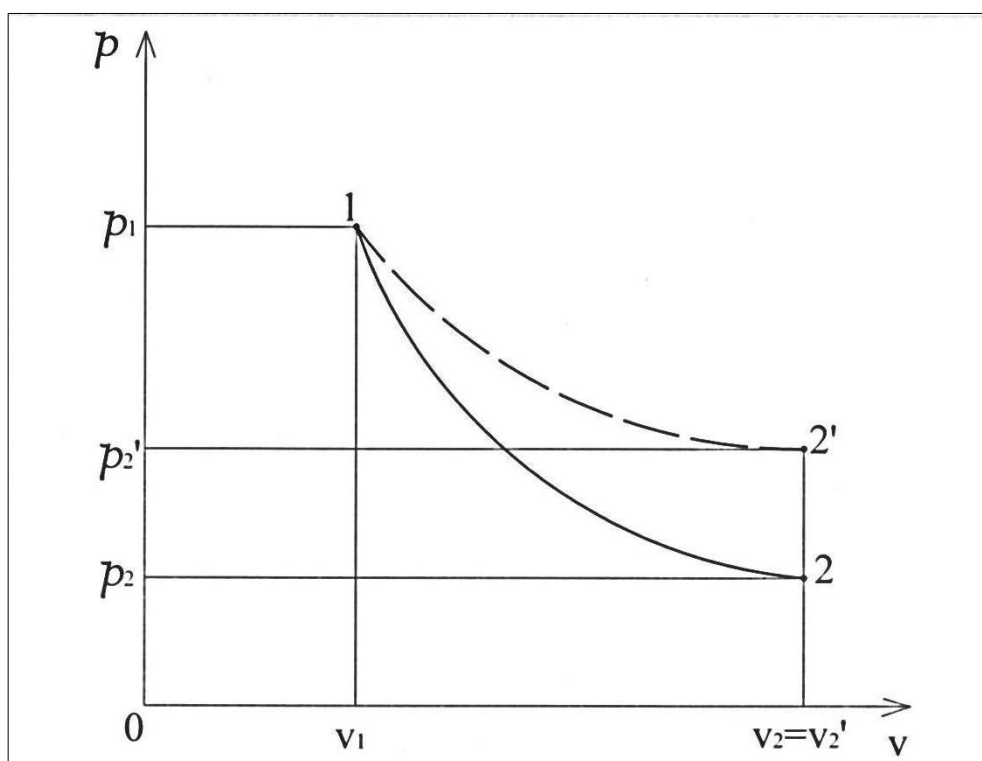
$$e^{a_c p_1 v_1} = \frac{p_{2'}}{p_2} \cdot e^{a_c p_{2'} v_2} \quad (36)$$

Odavde je :

$$\frac{p_{2'}}{p_2} = e^{a_c (p_1 v_1 - p_{2'} v_2)} = e^{a_c \cdot R (T_1 - T_{2'})} \quad (37)$$

S obzirom da je $T_1 > T_2$ sledi da je $p_{2'}/p_2 > 1$, odnosno, $p_{2'} > p_2$.

Ovim je dokazano da je oblik adijabate koji više odgovara realnom stanju, na slici 2 ispravno predpostavljen.



Slika 2. Analiza dobijene adijabatske promene u (p, v) dijagramu

5. ZAKLJUČAK

Uzimajući u obzir zavisnost specifičnog toplotnog kapaciteta od temperature, kao što je pokazano na primeru adijabatske promene stanja, dobijene jednačine su bliže realnosti, i njihovom primenom treba očekivati dobijanje tačnijih rezultata.

Dobijene jednačine (22), (29), (33), kao što se vidi posebno zavise od koeficijenta pravca a , u dijagramu (c_v , T), odnosno (c_p , T), kao i od odsečka na ordinati c_{v0} , na istom dijagramu.

Isto tako, dobijene jednačine su za praktičnu primenu nešto složenije od klasičnih i moguće ih je primeniti i za određivanje količine toplote i rada kod posmatrane promene stanja.

Prikazanu proceduru, moguće je primeniti i na druge termodinamičke promene stanja uzimajući u obzir njihove specifičnosti. Pri ovome, kod nekih promena neminovno dolazi do određenih matematičkih poteškoća.

LITERATURA

1. Abbott M.M. : Thermodynamics, Mc Grow–Hill, Book Co., New York, 1976.
2. Baehr H.D.: Termodinamik, Springer–Verlag, Berlin 1973.
3. Karlekav B.V.: Thermodynamics for Engineers, Prentice–Hall Inc., Englewood Cliffs, 1983.
4. Вейник А.Н. : Техническая термодинамика, Металлургиздат, Москва, 1976.
5. Kozić G. Đ.: Termodinamika, inženjerski aspekti, Mašinski fakultet, Beograd, 2007.
6. Bošnjaković F.: Nauka o toplini, Tehnička knjiga, Zagreb, 1972.
7. Rant Z.: Termodinamika, knjiga za uk i prakso, Univeza v Ljubljani, Ljubljana, 1983.
8. Szavgut J.: Termodinamika, PWN, Warszawe, 1989.
9. Вазаров И.П.: Термодинамика, В.Ш., Москва, 1993.
10. Black W. Z.: Thermodynamics, Harper and Row, New York, 1995.



SEPARATION OF ARSENIC FROM CONTAMINATED WATER IN MACEDONIA THROUGH COAGULATION AND FLOCCULATION

Dejan V. Dimitrovski¹, Zoran Lj. Bozinovski², Kiril T. Lisichkov¹, Stefan V. Kuvendziev¹

¹*Faculty of Technology and Metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius", Skopje*

²*"Water Supply and Sewage", Public Enterprise, Skopje, Center for Sanitary Control and Supervision*

dejan@tmf.ukim.edu.mk

Abstract

The paper presents the results achieved during the process of arsenic removal by the use of ferric-origin coagulants and flocculants (ferric chloride FeCl_3), as well the pH changes for various contact times (batch conditions mixture). The research was performed on water samples originating from the Kozuf mountain region. Experimental investigations were made in a glass container by stirring with magnetic mixer on 400 rpm with various added flocculent concentrations from 0,001 g/l to 0,03 g/l, within the 5.5 – 8.5 pH value range, and with contact time ranging from one to 20 minutes. In order to find the optimal effectiveness from removing the arsenic, the results of the research established the relations between the added flocculants, the contact time, and the pH change. The effectiveness in removing the arsenic in the designed experimental conditions varies from 50% to 100%.

Keywords: coagulant, flocculent, arsenic, contact time, pH

INTRODUCTION

According to the WHO (World Health Organization) recommendations, the presence of arsenic in the water supply system or commercially used mineral water is extremely harmful and dangerous. Based on the WHO recommendations, EU directives and domestic regulations that correspond to abovementioned recommendations, the maximal allowed concentration of total arsenic is 10 $\mu\text{g/l}$. Lately, the arsenic concentration in commercially used water and water used through the public water supply system on the territory of Republic of Macedonia often surpasses the MAC (Maximum Allowed Concentration) value [1-3].

EXPERIMENTAL PART

Experiments were conducted in discontinuous conditions at room temperature, in glass vessels containing magnetic ladle providing 400 rpm, with operating volume varying from 5000 ml to 4000 ml. The composition of the raw material is presented in Tab.1.

Experimentally used flocculants were applied as prepared high-concentration solutions added to the operating volume of the probe. Aqueous solution of ferric chloride (FeCl_3) with starting concentration of 40 % was used as a coagulant/flocculent. The experiments were performed with different flocculent concentrations. In all cases the reaction time was altered in the range of 1 to 20 min, and in certain cases the pH value was also being altered in the range of 5.5 to 8.5 by application of 10% HCl and 2% NaOH solutions. After the mixing process is completed, obtained suspensions are being filtered and remaining quantity of arsenic in the treated water sample is being determined. Arsenic concentration was determined by rather fast

and less accurate colorimetric method provided by MERCK, while more precise results for the remaining concentration of arsenic are obtained by hydride method provided by AAS (atomic absorption spectroscopy) conducted in AAS Model Varian Spectra AA 55 apparatus with hydride generator.

Tab.1. Physical-chemical analysis of the raw natural water from Kozuf

Parameter	Quantity units	Raw water from Kozuf
pH		6.6
blur	NTU	0.45
electrical conductivity	□S	1316
dry residue	mg/l	766.5
bicarbonate	mg/l	951.6
alkalinity		156
hardness	°Dh	38.57
calcium	mg/l	205.1
Magnesium	mg/l	42.33
iron	mg/l	0.0
Manganese	mg/l	0.0
sodium	mg/l	32.7
arsenic	mg/l	0.3-0.4
Chromium	mg/l	<0.005
Chloride	mg/l	9.0
sulfate	mg/l	22.52
silicates	mg/l	24.0
Nitrate	mg/l	0.26
nitrite	mg/l	0.0
ammonia	mg/l	0.0
Consumption of permanganate	mg/IO ₂	2.5

RESULTS AND DISCUSSION

Application of ferric chloride as a flocculent depending on the starting concentration

Experimental results regarding the application of ferric salts in various concentrations as flocculants and the resulting effects are presented in Tab.2.

Four concentrations of ferric chloride solution were used - 7.43 mg/l; 9.9 mg/l; 14.9 mg/l and 29.7 mg/l. Experimental reaction time was 5 minutes.

Tab. 2. Removal of arsenic with flocculent FeCl₃ (output concentration of arsenic)

Series 1 - Working volume 1000 ml with flocculent concentration 0.0272 g/l FeCl₃

Series 2 - Working volume 2000 ml with flocculent concentration 0.0149 g/l FeCl₃

Series 3 - Working volume 3000 ml with flocculent concentration 0.0099 g/l FeCl₃

Series 4 - Working volume 4000 ml with flocculent concentration 0.00743 g/l FeCl₃

time (min)	Series 1 As [mg/l]	Series 2 As-[mg/l]	Series 3 As-[mg/l]	Series 4 As-[mg/l]
0	0.38	0.35	0.35	0.33
3	0.009	0.01	0.025	0.025
5	0.004	0.006	0.025	0.025

Application of ferric chloride as a flocculent depending on pH value

According to literature, it is evident that the pH value of the treated water has certain influence on the removal efficiency of both forms of arsenic. A group of experiments was conducted in order to determine ferric chloride's efficiency of arsenic removal depending on various pH values and flocculent concentration. The results of these experiments are given in Tab.3.

Series of experiments were conducted with ferric chloride concentrations of 9.9 mg/l; 14.9 mg/l and 27.2 mg/l, and pH values of 5.5; 6.5; 7.5; and 8.5. Experimental reaction time was set for 20 minutes.

Tab.3. Removal of arsenic with flocculent FeCl₃ with change of the pH value

Series 1 - Working volume 1000 ml with flocculent concentration 0.0272 g/l FeCl₃

Time (min)	As [mg/l] pH=5,5	As [mg/l] pH=6,5	As [mg/l] pH=7,5	As [mg/l] pH=8,5
0	0.4	0.4	0.4	0.4
1	0.0	0.002	0.023	0.09
3	0.0	0.0	0.023	0.039
5	0.001	0.001	0.01	0.039
10	0.0	0.0	0.01	0.03
20	0.0	0.0	0.005	0.027

Series 2 - Working volume 2000 ml with flocculent concentration 0.0149 g/l FeCl₃

time (min)	As [mg/l] pH=5,5	As [mg/l] pH=6,5	As [mg/l] pH=7,5	As [mg/l] pH=8,5
0	0.4	0.4	0.4	0.4
1	0.0	0.001	0.05	0.15
3	0.001	0.001	0.02	0.1
5	0.0	0.0	0.035	0.15
10	0.0	0.001	0.025	0.1
20	0.0	0.001	0.025	0.1

Series 3 - Working volume 3000 ml with flocculent concentration 0.0099 g/l FeCl₃

time (min)	As [mg/l] pH=5,5	As [mg/l] pH=6,5	As [mg/l] pH=7,5	As [mg/l] pH=8,5
0	0.4	0.4	0.4	0.4
1	0.004	0.005	0.025	0.18
3	0.002	0.004	0.058	0.24
5	0.001	0.002	0.025	0.16
10	0.0	0.002	0.025	0.16
20	0.0	0.002	0.025	0.1

Analysis of the obtained results:

1. Examinations were performed through discontinuous setup of the experiments.
2. Application of ferric chloride as a coagulant/flocculent.
 - Four concentrations of ferric chloride were utilized - 7.43 mg/l; 9.9 mg/l; 14.9 mg/l and 29.7 mg/l.
 - Following arsenic removal efficiency results were detected 92.4%, 92.9%, 98.3%, and 98.9%, accordingly.
 - High removal efficiency was achieved in all the experiments, which resulted in decrease of the arsenic concentration in the treated water samples. Experimental results regarding the 2 cases of water samples containing higher concentrations of arsenic suggest decrease below MAC values.
3. Usage of ferric chloride as a coagulant/flocculent at different pH values.
 - According to several literature sources, the pH value has a significant impact on the arsenic removal efficiency, especially regarding As^{3+} and As^{5+} [4-6].
 - At higher pH values, only the highest concentration of ferric chloride stimulates the arsenic removal efficiency. This is evident from Tab.3.
 - On the other hand, decrease of arsenic concentration below MAC is achievable only at acidic or neutral pH values. This cannot be achieved at higher pH values.

CONCLUSION

Obtained results from conducted experiments indicate that the applied ferric component can be efficiently used as a coagulant/flocculent. Furthermore, system's pH value has significant influence on the arsenic separation from its aqueous solutions, where higher efficiency and better results are obtained for mildly acidic pH values as well as for neutral value.

Therefore, high arsenic removal efficiency can be accomplished by appropriate setup of the process parameters and in certain cases efficiency of 100% can be achieved.

LITERATURE

- [1] Guidelines for drinking water quality /second edition/ Health criteria and other supporting information, WHO, Geneva 1996
- [2] Direktiva 98/83 EC, o kvaliteti voda namenjenih za konzumaciju
- [3] Pravilnik za bezbednost na vodama za pjenje Sl.Vesnik na R. Makedonija br. 57/2004
- [4] J. G. Hering et al., Arsenic removal from drinking water during coagulation J. Environ. Eng. 8 (1997) 800-807
- [5] S. Karcher et al., Arsenic removal from water supplies in North-hern Chile by ferric chloride coagulation.J. Ciwern. 13 (1999) 164-168
- [6] A. Ramaswami et al., Batch-mixed iron treatment of high arsenic waters. Water Res. 35 (2001) 4474-4479



OPPORTUNITIES FOR POWER OF MOUNTAIN HOUSES WITH WIND ENERGY МОЖНОСТИ ЗА НАПОЈУВАЊЕ НА ПЛАНИНСКИ КУЌИЧКИ СО ЕНЕРГИЈА НА ВЕТЕР

Ilievska Tatjana B.Sc.el.eng.

¹JSC ELEM , Subsidiary REK-Bitola
¹АД ЕЛЕМ Подружница РЕК-Битола

Abstract

In this article are presented technical data of wind-electrical generators low power for locations which do not need contemporary installed power and on the other hand they are placed in very unreachable locations. Analogy, it can be used for generators for middle power. It is made a choice of models of wind generators which can be mounted in our country and example for mini-wind power station which is made with alternator. At the same time are presented a high efficiency bulbs.

Key words: windgenerator, high-efficiency lights

Izvod

Во трудот се дадени технички податоци за ветро-електричен генератор со мала моќност за места кои немаат големи побарувања од електрична енергија, а се наоѓаат на непристапни места и каде енергијата на ветер се смета за економски најприфатливо и најпраклично решение. Аналогно на тоа, може да се изврши изработка на агрегати со поголема моќност. Извршен е избор на модели на турбини кои можат да се монтираат во нашата држава и еден пример на мини ветро- централа со помош на алтернатор. Воедно се и дадени модели на високоефикасни светилки.

Кljučne riječi:ветрогенератори, високоефикасни светилки

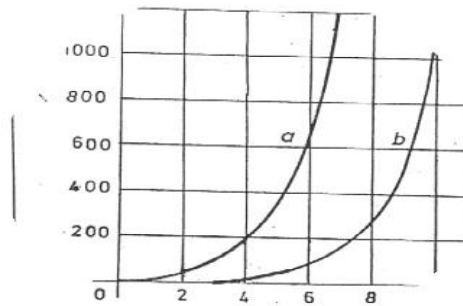
Увод

Проблемите со кои се соочуваат повеќе земји во светот се обезбедување на енергија и зачувување на животната средина. Експанзијата на човековата популација на Земјината топка ја зголемува потребата за енергија, посебно за електрична енергија. Постојаната динамика со која се експлоатираат фосилните горива во иднина доведува до исцрпување на резервите.

Ветерот претставува неисцрпен еколошки извор на енергија за кого глобалниот развој ги надминува светските потреби за електрична енергија. Околу 2% од дозрачената сончева енергија се претвора во ветер. Користењето на ветерот за производство на електрична енергија почнува да се развива во 30-тите години на 19-ти век, но вистинска ренесанса доживува во 70-тите години на минатиот век после нафтениот шок во 1973 год. кога многу земји во светот мораа да воведуваат национална стратегија за заштеда на електрична енергија и да вложуваат во изнајдување на алтернативни извори на енергија

Можности за користење на енергијата на ветерот во ридско-планински подрачја

Ридско-планинските подрачја со над 800 m надморска висина располагаат со солиден ветро-енергетски потенцијал. Постојаните ветерници ја искористуваат само хоризонталната компонентата на ветерот. Брзината на ветерот која, како извор на енергија, дејствува врз ветерницата стационарно, за секое место има постојана годишна просечна средна вредност. На сл.1 е дадена зависноста на брзината на ветерот во зависност од височината над површината на земјиштето



Сл.1 Брзината на ветерот во зависност од височината на површината на земјиштето
а) подрачја над 800m надморска висина
б) котлини под 600m надморска висина

Фактори кои влијаат врз изборот на локација и карактеристиките на ветерницата

Временските осцилации на брзината на ветерот према средната вредност ја условуваат годишната зачестеност на јачината на ветерот (часови на јачината на ветерот во годината). Поделбата на зачестеност во предели со умерени појаси богати со ветар практично е еднаква, при што може да се рече дека најчестата брзина е околу 66% од максималната измерена брзина и која се избира за пресметковна брзина..

Средниот годишен тек има периодична осцилација која попушта на пролет и се засилува на есен. Амплитудата на осцилацијата кај високите планински подрачја што се намалува нагорно без поголеми осцилации, што значи дека ветерот дува со порамномерна брзина. Осцилациите на јачината на ветерот поради промената на ветерот се суперпонира, па тогаш се засилуваат ударите. Изразити периоди на молња, засилени ветрови траат минимум 48 часови, а некогаш може да потараат и до една седмица. Ударите на ветерот можат да се израмнат со посилено димензионирање на елисата –колото на ветерницата, со што се зголемува искористувањето. За поточно одредување на ударите на ветерот, потребно е подолго време да се регистрира силата на ветерот

За пресметување на силата на ветерницата доволно е да сезнае годишниот просек на густината на воздухот kg/m^3 на местото каде ветерницата ќе биде поставена. Опаѓањето на густината на воздухот со височина до 5000m е $0,08\rho_0$ на секои 1000m.:

$$\rho = \rho_0(1 - 0.08)$$

Според оваа формула на 1000 m. надморска висина густината на ветерот би била : $1,104 \text{ kg/m}^3$, а на 2000m. надморска висина. $1,058 \text{ kg/m}^3$

За донесување на одлука за тоа каде да се вршат мерења, ќе ни послужат забелешките на најблиските метеоролошки станици за просечните брзини или се изработуваат карти со запишани брзини.

Исто така, потребно е да се познаваат и следните податоци

Преодминат ветар е ветар со определена брзина кој има најдолго траење во текот на некој период, а дува 5-7 дена а околу 3 km/h е поголем од средната брзина на ветрот.

Енергетски ветар е онј чија што брзина содржи 75% од вкупната енергија на ветрот, а дува 2-7 дена. Брзината на овој ветар е околу 2,3 пати поголема од преодминатиот ветрот со најголема енергија има околу 20 km/h поголема брзина од преодминатиот ветар за 20km/h поголема брзина од преодминатиот ветар.

Важен податок за димензионирање на столбот е најголемата забележана брзина во изминатите 100 год и како и промената на брзина та во текот на кратки временски интервали заради зголемување на вртливите маси и поодобра регулација. Секако, насоката на ветрот, или промената на насоката на ветрот е важен податок на проектирање на ветерници.

Избор на тип на кола(турбина) за ветро-електричен генератор

Во погорното изложување напomenавме кои фактори влијаат од технички аспект за донесување на одлука за избор на тип на кола, но при тоа треба да се земе во предвид цената на ~иневе на турбината. Је наведеме некои основни карактеристики на брзоодните и спороодните кола

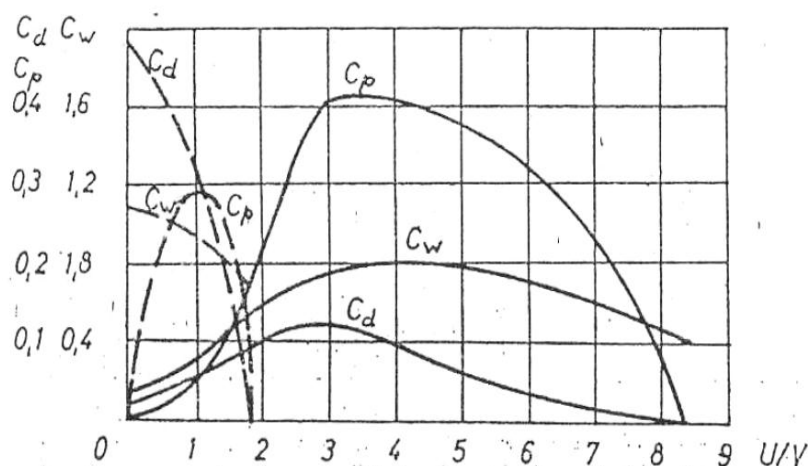
а) Брзоодни кола;

- имаат поголем коефициент на сила на бавноодни кола
- поместување на опсегот на работа спрема поголеми броеви на обрнувања
- текот на вртливиот момент има изразит максимум, во средината на областа на бројот на вртежите. Во долниот дел на областа на бројот на обрнувањата
- имаат мал по~етен момент
- кај нив се бара аеродинамична ко~ница кога дува ветар со поголема брзина од пресметковната.
- Ниска цена на ~иневе, но кај нив се препорачува и аеродинамична ко~ница

б) Спороодни кола

- Поголем по~етен момент, но со зголемување на бројот на вртежи моментот опаѓа
- Висока стабилност
- Имаат поповолно и порамномерно менување на вртливиот момент
- Повисока цена на ~иневе

На сл. 2 се прикажани зависностите на коефициентот на отпорот во зависност од погонскиот број на брзоодност u/v



Sl.2. Коефициентот C_p , C_w , и C_d во зависност од брзоодноста и ветерницата

C_p – коефициент на силата

C_w – коефициент на отпорот

C_d – коефициент на

y – периферна брзина на врвовите на крилата (m/s)

v – брзина на ветерот (m/s)

Од сликата се гледа дека брзоодните кола имаат мал по-етен момент, но поголем број на врте`и

Електрични карактеристики на ветрогенераторите

Во зависност од брзината на ветерот во Македонија мо`ат да се montiraат следните генератори:

а) за мали брзини и мали моќности

За места со мали брзини на ветер ги препорачуваме турбините VT-200. Се изработуваат за напон од 12V.



Стартната брзина на ветер при која генераторот почнува да дава струја е 2,8m/s. Номиналаната моќност при 12m/s е 200W, додека максималната моќност е 300W. Месечното производство на струја при 5,4m/s изнесува околу 40KWh. Дијаметарот на перките е 1,20m, а се произведуваат со 5 или 6 перки. Тежината на овој тип wind генератори е 11kg. Монтажата е лесна и едноставна а одржувањето не е потребно, бидејќи самата турбина има заштита од пренапон или преполнување на батериите со тоа што има вграден регулатор на напон во самото куќиште.

Овој тип на турбина е доволен за мали потрошувачи, како што се осветлувањето, радио, ТВ и др

б) за средни брзини

Се препорачуваат генераторите од типот AIR 403

Се изработуваат за напони од и 24V и 48V. Номиналната моќност при 12m/s е 400W, додека максималната моќност е 600W. Месечното производство на електрична енергија при 5,4m/s изнесува околу 50KWh. Стартната брзина при која генераторот почнува да ги полни батериите е 2,8m/s. Малата тежина од 7 kg. и радиус на перките од само 1,15m го прават идеален за разни индивидуални и професионални примени. Wind генераторите се монтираат на метална цевка со дијаметар од 48mm. Електронскиот регулатор е монтиран во самото куќиште, а алтернаторот има полукружни магнети и намотки кои ја зголемуваат номиналната моќност за 30%, а на послаби ветрови и до 50%.



AIR 403 има вградена електронска кочница која автоматски ги успорува перките до споро и тивко вртење кога батериите се полни.

в) Ветрогенератори со поголеми моќности

За планинарски домови кои имаат поголеми побарувања (греewe, топла вода) се препорачуваат Whisper

За места со средни брзини на ветер како најисплатливи решенија се препорачуваат турбините: **Whisper W-100; W-200; W-500.**



W-100 е турбина со тежина од 21kg. и дијаметар на перките 2,1m. Почнува да дава струја при стартна брзина на ветерот од 3,4m/s. Номиналната моќност при брзина на ветер од 12m/s изнесува 900W, а максималната моќност е 1000W. Месечното производство на струја при 5,4m/s изнесува околу 100KW/h.

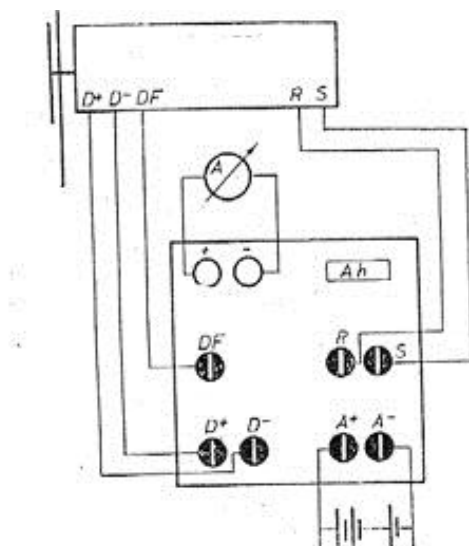
W-200 е турбина со тежина од 30kg. и дијаметар на перките 3m. Почнува да дава струја при стартна брзина на ветерот од 3,1m/s. Номиналната моќност при 12m/s е 1000W, а максималната моќност е 1300W. Месечното производство на струја при 5,4m/s изнесува околу 200KW/h.

W-500 е турбина со тежина од 55 kg. и дијаметар на перките 4,3m. Почнува да произведува електрична енергија при стартна брзина на ветерот од 3,1m/s. Номиналната моќност при 12m/s е 3000W, а максималната моќност е 3300W. Месечното производство на струја при 5,4m/s изнесува околу 500KWh

Whisper турбините имаат куќиште изработено од висококвалитетен алуминиум, дизајнирани се со 3 перки во кои е инјектиран растопен зајакнат фибер. Поседуваат алтернатор со перманентен магнет без четкици. Во овие турбини е вграден и аголен управувач кој при јак ветер се придвижува во страна вртејќи ги алтернаторот и во насока на ветерот но со помала изложеност на директен удар. Со ова се овозможува турбините да достигнат максимална моќност при секаков вид ветер. Поради добрата конструкциска изведба овие турбини немаат потреба од посебно одржување. Овој вид на турбини спаѓаат во т.н. "тивки турбини" што ги прави погодни за монтажа во населени места.

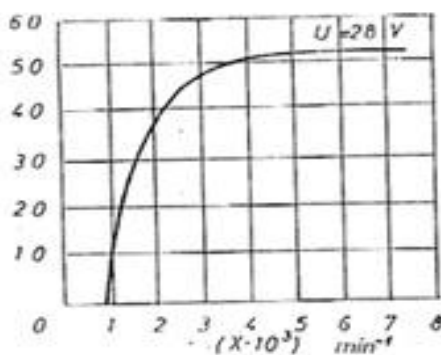
Пример на мини ветро-електрана во со алтернатор

Алтернаторот ААQ на ИСКРА-Крањ послужи за изработка на една од најстарите ветроцентрали на Јулиските Алпи во Словенија. Шемата на централата е дадена на сл. бр.3



сл.3. Електрична шема на ветро-електрична централа од $0,5\text{kW}$
Алтернатор ААQ- 28 V, 55A
Акумулатор :Ni-Cd , 24V, 350Ah

Како генератор на електрична енергија ААQ-Iskra кој се вградува во возила со поголема потрошувачка на електрична енергија. . Кај него е вграден полу-проводнички исправувач со транзисторски регулатор. На сл.4 е дадена зависноста на јачината на струјата во зависност од вртежите.



сл.4. Електрични карактеристики на алтернаторот ААQ

Употреба на високоефикасни светилки



Сл.5 модел SFS
18 и SFS 36

Поради важноста правилно да се искористи секој ампер произведена струја, во објектите кои се напојуваат од алтернативни извори, вградуваме и високоефикасни светилки кај кои има минимални загуби во трансформацијата од електрична во светлосна енергија.



Сл.6 модел LC 7 и
LC 11

Модел	LC 7	LC 11
Напон на напојување	12V	12V
Моќност	7W	11W
Еквивалент на стандардна сијалица. со метално влакно	40W 430lm	60W 730lm

Табела.1 Модели на високоефикасни светилки

Заклучок: Изложениот преглед и анализа на некои видови мини центри претставува податок за донесување на одлука за изградба на мини-центри кои можат да послужат за напојување не само на планински куќички, туку и на други трајни и временски објекти. Напојувањето на ваквите објекти со помошна дизел агрегати се покажа како нееконична варијанта, а посебно во време на енергетска криза кога од ден на ден цената на горивото расте повеќе земји пристапија кон изнаоѓање на алтернативни извори на енергија. Од друга страна, пренос на дизел горивата е небезбеден во однос на последиците од статички електрицитет.

Литература.:

1. Милосав Илиќ : Електрична енергија со помош на ветер- Техничка књига-Београд 1976г.
2. Жељко Ѓуричиќ: Ветерот-алтернативен извор на енергија- Електропривреда 2001г.
3. Николов Маријан, Конеска Наташа, д-р Вангел Фуштиќ: Анализа на трошоци на ветерна електрична централа- on-line издание
4. Искра-автоелектрика-Алтенатори-каталог, 2003г.
5. СИЕТО-Скопје- on-line каталог
6. Oasis MontamaInc.-USA-on-line catalog
7. Bitterroot Solar-USA-on-line catalog



INCREASING ENERGY EFFICIENCY WITH INVESTMENT IN WALLS OF INSULATION

POVEĆANJE ENERGETSKE EFIKASNOSTI INVESTIRANJEM U IZOLACIJU ZIDOVA

Srđan Vasković¹, Vlado Medaković², Nebojša Radić³, Goran Ašonja⁴

¹Mechanical Faculty of East Sarajevo, ²Mechanical Faculty of East Sarajevo,

³Mechanical Faculty of East Sarajevo, ⁴Chief of Community Han Pijesak

¹Mašinski fakultet Istočno Sarajevo, ²Mašinski Fakultet Istočno Sarajevo,

³Mašinski Fakultet Istočno Sarajevo, ⁴Načelnik opštine Han Pijesak

srdjan_vaskovic@yahoo.com; vlado.medakovic@maf.unssa.rs.ba;

nesor67@yahoo.com; gashonya@yahoo.com

Abstract

The paper presents opportunities for increase energy efficiency in the use of polystyrene insulation wall of buildings. Possibilities in the demand saving for heat flux during the heating season are the real justification for use the modern installation on the new and the old buildings. Payment back period for invested money in polystyrene insulation of wall is different and depends on fuels used for heating. This paper shows the approximate payment back period for different polystyrene insulation thickness of 5 to 10 cm.

Key words: energy efficiency, polystyrene, wall insulation, heat flux, payment back period

Izvod

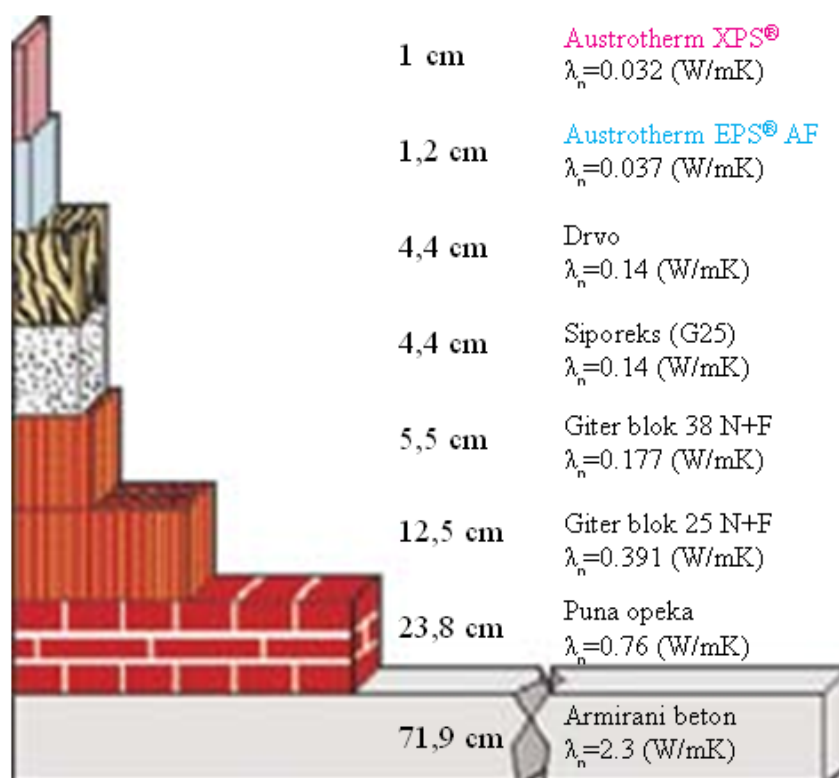
U radu su predstavljene mogućnosti povećanja energetske efikasnosti pri postavljanju stiroporne izolacije na zidove objekata. Mogućnosti uštede u potrebama za toplotnim fluksom u toku grejne sezone predstavljaju realno opravdanje za ugradnju savremenih izolacija kako na novim tako i na objektima sa starim fasadama. Povrat uložених sredstava u izolaciju zida je različit i dat je zavisnosti od korišćenog energenta za grijanje. Ovaj rad prikazuje približne vremenske periode povrata sredstava za uštede nastale pri upotrebi stiroporne izolacije od 5 do 10 cm.

Ključne riječi: energetska efikasnost, stiropor, izolacija zidova, toplotni fluks, povrat investicije

Svrha toplotne izolacije zgrada

Da bi se zadovoljili današnji propisi i gradilo u skladu sa savremenim smjernicama energetske efikasnosti, sve vanjske konstrukcije potrebno je toplotno zaštititi. Toplotna izolacija smanjuje toplotne gubitke zimi, pregrijavanje prostora ljeti, te štiti nosivu konstrukciju od vanjskih uslova i jakih temperaturnih naprezanja. Toplotno izolovana zgrada je ugodnija, produžuje joj se životni vijek i doprinosi zaštiti životne sredine. Dobro poznavanje toplotnih svojstava građevinskih materijala jedan je od preduslova za projektovanje energetski efikasnih zgrada. Toplinski gubici kroz građevni element zavise o sastavu elementa, orijentaciji i koeficijentu toplotne provodljivosti. Što je koeficijent prolaska toplote manji, to je toplotna zaštita zgrade bolja.

Toplotna izolacija se ubraja u najefikasnije i najekonomičnije mjere u cilju postizanja redukcije troškova grijanja, ali i aktivne zaštite životne sredine – kako u novogradnji, tako i prilikom sanacije postojećih građevinskih objekata. I ne samo to: U ljetnjim mjesecima, onda kada je spoljašnja temperatura po pravilu izuzetno visoka, kvalitetna toplotna izolacija omogućava bitno umanjenje zagrijavanja unutrašnjosti objekata.



*Sl.1. Koeficijenti toplotne provodljivosti
različitih građevinskih materijala [1]*

Grafikon na slici 1. prikazuje zašto funkciju toplotne izolacije objekta treba da preuzme izolacioni a ne građevinski materijal.

Vrste toplotne izolacije

Najpoželjniji materijal za izolaciju je kamena vuna jer je dobar izolator i ima mogućnost difuzije pare, a na drugom mjestu se nalazi stiropor. Razlika u investiciji je minimalna. Pri izboru materijala za toplinsku zaštitu treba osim toplinske vodljivosti uzeti u obzir i druge karakteristike materijala kao što su požarna otpornost, faktor otpora difuziji vodene pare, pritisna tvrdoća, stisljivost, trajnost, otpornost na vlagu i drugo.

Tab.1. Vrijednosti toplotne provodljivosti različitih toplotno izolacijskih materijala [2]

TOPLOTNO IZOLACIJSKI MATERIJAL	TOPLOTNA PROVODLJIVOST (W/mK)	POTREBNA DEBLJINA (cm) ZA $U=0,35$ W/m²K
KAMENA VUNA	0,035 do 0,050	9-11
STIROPOR	0,035 do 0,040	9-10
EKSTRUDIRANA POLISTIRENSKA PJENA	0,030 do 0,040	8-10
TVRDA POLIURETANSKA PJENA	0,020 do 0,040	7-9
DRVENA VUNA	0,065 do 0,09	16-20
EKSPANDIRANI PERLIT	0,040 do 0,065	10-16
EKSPANIDIRANI PLUTO	0,045 do 0,055	11-14
OVČJA VUNA	0,040	10-11
SLAMA	0,090 do 0,130	20-35

KAMENA VUNA dobar je toplotni izolator s toplotnom provodljivosti između 0,035 i 0,045 W/mK, što je uvrštava među najbolje toplotne izolatore. To je izolacijski materijal mineralnog porijekla za toplotnu, zvučnu i protivpožarnu izolaciju u građevini, industriji i brodogradnji. Kamena vuna ima visoku otpornost na požar, paropropusna je i djelomično vodootporna. Otporna je na starenje i raspadanje, te na mikroorganizme i insekte. Koristi se u svim vanjskim konstrukcijama za toplotnu zaštitu, te u pregradnim zidovima za zvučnu zaštitu. Jedino mjesto gdje se ne preporučuje je za izolaciju podrumskih zidova pod zemljom. Osim kamene i staklene vune, na tržištu najviše se koristi POLISTIREN ili STIROPOR. Zbog dobrih izolacijskih svojstava $\lambda = 0,035-0,040$ W/mK, te niske cijene i jednostavne ugradnje, danas je to jedan od najpopularnijih izolacijskih materijala. Koristi se najviše kao toplotna zaštita, u svim vanjskim konstrukcijama, te kao plivajući pod u podnim međuspratnim konstrukcijama. Ima znatno slabija protivpožarna svojstva od kamene vune, te nije otporan na temperature više od 80°C. Često se koristi za toplotnu zaštitu podrumskih zidova – ekstrudirani polistiren. POLIURETANSKA PJENA se dosta koristi, naročito pri sanacijama krovova. Ima još bolja toplotno izolacijska svojstva pa λ iznosi između 0,020 i 0,035 W/mK. Ima dobra svojstva na vlagu i temperaturne promjene.

Međutim, znatno je skuplja od prva dva navedena materijala, te zbog toga nije u široj primjeni.

Na tržištu se polako pojavljuju i drugi izolacijski materijali kao što su celuloza, glina, perlit, vermikulit, trstika, lan, slama, ovčja vuna i drugi. Imaju nešto slabija izolacijska svojstva, pa su potrebne veće debljine. Ovi se materijali u svijetu koriste lokalno, prema porijeklu i izvoru sirovine za proizvodnju. Za pravilan izbor materijala za toplotnu izolaciju potrebno je dobro poznavati njegova fizičko hemijska svojstva, te prednosti i mane primjene. Za postizanje dobre toplinske zaštite vanjskog zida, preporučljivi koeficijent prolaska topline iznosi $U=0,35 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. Za to nam je potrebno prosječno 10 cm kamene vune

Prednosti kvalitetne toplotne izolacije su:

Značajna ušteda goriva – niži troškovi grijanja,
 Spriječavanje pojave vlage na zidovima i pločama,
 Prijatne zidne temperature i pri ekstremno niskim (ili visokim)
 spoljnim temperaturama.

Ušteda energije i zaštita životne sredine

POTROŠNJA ENERGIJE	bez toplotne izolacije spoljnih (fasadnih) zidova	5 cm toplotne izolacije na spoljnim (fasadnim) zidovima	10 cm toplotne izolacije na spoljnim (fasadnim) zidovima
	2500 l	1400 l	800 l
Godišnja potrošnja nafte kod grijanja površine od 100 m ² Osnovica potrošnje: potrošnja energije 250 kWh / m ² / godišnje			
UŠTEDA TROŠKOVA GRIJANJA	bez toplotne izolacije spoljnih (fasadnih) zidova	5 cm toplotne izolacije na spoljnim (fasadnim) zidovima	10 cm toplotne izolacije na spoljnim (fasadnim) zidovima
	0%	44%	68%
SMANJENJE ZAGAĐENOSTI	bez toplotne izolacije spoljnih (fasadnih) zidova	5 cm toplotne izolacije na spoljnim (fasadnim) zidovima	10 cm toplotne izolacije na spoljnim (fasadnim) zidovima
	7,5 t CO₂	4,2 t CO₂	2,4 t CO₂

Sl.2. Ušteda energije i zaštita životne sredine [1]

Ukoliko se spoljni fasadni zidovi objekta termički izoluju tako da to u najmanju ruku odgovara minimalnim evropskim standardima (a to znači da debljina fasadnog izolacionog sloja iznosi **7-8 cm**), za zagrijavanje objekta iz gore navedenog primjera (objekat veličine 100 m²) biće potrebno oko 1000 l nafte (koja je uzeta kao primjer vrste korišćenog energenta), odnosno **10 l/m²**.

Na donjem grafikonu na Sl.3. imamo uštede koje se postižu sa postavljanjem izolacija. Visoke

cjene energenata na svjetskom tržištu kao i njihov konstantan rast posljednjih godina, uslovile su to da pojedinci i institucije (pogotovu na Zapadu, mada se taj trend ubrzano širi čitavim svijetom) čine i dodatne napore ne bi li svoje objekte termički izolovali na još kvalitetniji način nego što to tamošnji minimalni standardi propisuju. U Zapadnoj Evropi su zato već danas brojni primjeri objekata koji su tako kvalitetno termički izolovani da se svrstavaju u objekte **niske energetske potrošnje**. Najbolji "primjer" jednog takvog objekta je tzv. "**pasivna kuća**" koja istina predstavlja skupu investiciju u izolaciju (s obzirom na sredstva koja treba uložiti na "ušušavanje") ali se ovakve investicije brzo otplate obzirom na male energetske troškove.



Sl.3. Poređenje ušteda u skladu sa kvalitetom izolacije [1]

Struktura izolacije od stiropornih ploča

Na sledećoj slici prikazana je struktura izolacije napravljene od stiropora



Sl.4. Sastav fasade napravljene od stiropora [3]

Postavljanjem stiroporne izolacije na stambenim zgradama kućama i drugim objektima mogu se dobiti značajne uštede u smanjenju potrošnje energenata za zagrijavanje a samim tim smanjuju se neželjene i štetene emisije produkata sagorjevanja goriva. Iz toga razloga bitno je naglasiti da značajne mjere povećanja energetske efikasnosti mogu postići sa oblaganjem starijih zgrada sa slabim izolacijama sa novim fasadama sačinjenim od stiroporne izolacije.

Primjer zgrade bez stiroporne izolacije zidova i toplotni fluksevi kroz ravan zid bez i sa stiropornom izolacijom i uštede u toplotnom fluksu

Objekat: Stambena zgrada P+4

Opština: Han Pijesak

Prema podacima uzetim iz Glavnog projekta OOUR-a, Standard Inženjering Sarajevo (12. 1981) [4], sastavni materijali zida ove zgrade i njihove debljine i karakteristike date su u sledećoj tablici:

Tab.2. Sastavni elementi zida za pomenutu zgradu

Materijal zida	Gustina, kg/m ³	Debljina, m	Toplotna provodljivost, W/mK
Produžni malter	1800	0.02	0.87
Siporeks blokovi	600	0.3	0.27
Produžni malter	1800	0.015	0.87

Potreban toplotni fluks potreban za održavanje odgovarajuće temperature u zgradi se izračunava preko sledeće formule [5],

$$q = \frac{t_u - t_s}{\frac{1}{\alpha_u} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_s}}.$$

Gdje su za naš slučaj:

α_u - koeficijent prelaza toplote sa unutrašnje strane posmatrane površine (tabela 5.I), (W/m²K) [5],

$\alpha_u = 8$,

δ_i - debljina jednog sloja zida, Tab.2.

λ_i - toplotne provodljivosti pojedinih materijala

α_s - koeficijent prelaza toplote sa spoljne strane posmatrane površine (tabela 5.I), (W/m²K) [5],

$\alpha_s = 25$

t_u - unutrašnja projektna temperatura prema tabeli 5.VIII (B. Todorović Projektovanje postrojenja za centralno grejanje, Mašinski fakultet Beograd, 2005)

$t_u = 20$ °C, dnevna soba spavaća, kuhinja

t_s - spoljna projektna temperatura prema tabeli 5.X [5],

$t_s = -18$ °C, za Sokolac.

Shodno prethodno iznesenom imamo da je potrební fluks za održavanje projektovane unutrašnje temperature kao i za sve nabrojane uslove iznosi,

$$q = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{1.31634} = 28.867 \text{ W/m}^2$$

Stiroporna izolacija od 5 cm

Ukoliko bi dodatno postavili izolaciju od 5 cm debljine stiropora ($\lambda_i = 0,035$ - $0,040$ W/mK) po postojećoj fasadi od 2 cm imali bi sledeću potrebnu vrijednost toplotnog fluksa:

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.05}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{2.632} = 14.43 \text{ W/m}^2$$

Poređenjem prethodno dobijenih vrijednosti za toplotne flukseve imamo procenat smanjenja potrebe za toplotnim fluksem dat preko izraza:

$$P_{u5} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 14.43}{28.867} = 50\%$$

Stiroporna izolacija od 6 cm

Ukoliko se debljina izolacije poveća na 6 cm na postojećoj fasadi za istu strukturu zida i materijale i uslove stacionarnog provođenja toplote imamo vrijednost toplotnog fluksa:

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.06}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{2.895} = 13.124 \text{ W/m}^2$$

$$P_{u6} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 13.124}{28.867} = 54.53\%$$

Stiroporna izolacija od 7 cm

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.07}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{3.158} = 12.03 \text{ W/m}^2$$

$$P_{u7} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 12.03}{28.867} = 58.32\%$$

Stiroporna izolacija od 8 cm

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.08}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{3.421} = 11.105 \text{ W/m}^2$$

$$P_{u8} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 11.105}{28.867} = 61.53\%$$

Stiroporna izolacija od 9 cm

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.09}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{3.664} = 10.31 \text{ W/m}^2$$

$$P_{u9} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 10.31}{28.867} = 64,27\%$$

Stiroporna izolacija od 10 cm

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.1}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{3.94} = 9.62 \text{ W/m}^2$$

$$P_{u10} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 9.62}{28.867} = 66.65\%$$

Sredjeno u tablici procenati uštede u fluksu sa ugradnjom stiroporne izolacije različitih debljina su sledeći:

Tab.3. Procenti uštede u toplotnom fluksu q u zavisnosti od debljine ugradnjom različitih debljina stiroporne izolacije

Debljina stiropora u cm	0	5	6	7	8	9	10
Termički fluks W/m ²	28.867	14,43	13,124	12,03	11,105	10,31	9,62
Ušteta % P _u		50	54,53	58,32	61,53	64,27	66,65

0 se odnosi na potrebe za termičkim fluksom kroz zid stare zgrade bez stiroporne izolacije.

Uštede u potrebama za energijom po metru kvadratnom ugrađene stiroporne izolacije prevedene u ogrevno drvo

Za određivanje energetske uštede izraženih u smanjenju potreba za količinama ogrevnog drveta po metru kvadratnom ugrađene stiroporne izolacije pretpostavila se ista vlažnost za četinare i lišćare, 50% i donja toplotna vrijednost ogrevnog drveta od 8,0 MJ/kg [6].

Kao gustine drveta koristiće se vrijednosti za četinare od 450 kg/m³ i 720 kg/m³ za lišćare [7]. Bukovo drvo je najčešće korišćeno kao ogrevno drvo na prostoru opštine Han Pijesak.

Potrebe energije po 1 m² za prethodno definisanu strukturu zida stare zgrade bez stiroporne izolacije definišu se za jednu grejnu sezonu od 6 mjeseci, 30 dana u mjesecu i 16 sati grijanja u toku dana.

Klimatski uslovi i nadmorska visina (oko 1100m) Han Pijeska određuju period grejne sezone od 6 mjeseci. Tako da imamo:

$$Q = q \cdot t = 28,867 \cdot 6 \cdot 30 \cdot 16 \cdot 3600 = 299,29 \frac{MJ}{m^2}.$$

Uštede u energiji sa ugrađenom stiropornom izolacijom po $1m^2$. za različite debljine u skladu sa Tab.3. su sledeće:

$$\begin{array}{ll} Q_{u5} = 299,29 \cdot 0.5 = 149,64 \frac{MJ}{m^2} & Q_{u8} = 299,29 \cdot 0.615 = 184 \frac{MJ}{m^2} \\ Q_{u6} = 299,29 \cdot 0.545 = 163,11 \frac{MJ}{m^2} & Q_{u9} = 299,29 \cdot 0.642 = 192,14 \frac{MJ}{m^2} \\ Q_{u7} = 299,29 \cdot 0.588 = 171,48 \frac{MJ}{m^2} & Q_{u10} = 299,29 \cdot 0.666 = 199,32 \frac{MJ}{m^2} \end{array}$$

Uštede preračunate u kilograme ogrevnog drveta po metru kvadratnom zida iznose:

$$\begin{array}{ll} m_{u5} = \frac{Q_{u5}}{8} = \frac{149,64}{8} = 18,7 \frac{kg}{m^2} & m_{u8} = \frac{Q_{u8}}{8} = 23 \frac{kg}{m^2} \\ m_{u6} = \frac{Q_{u6}}{8} = 20,38 \frac{kg}{m^2} & m_{u9} = \frac{Q_{u9}}{8} = 24 \frac{kg}{m^2} \\ m_{u7} = \frac{Q_{u7}}{8} = 21,43 \frac{kg}{m^2} & m_{u10} = \frac{Q_{u10}}{8} = 24,91 \frac{kg}{m^2} \end{array}$$

Pošto se prilikom prodaje ogrevnog drveta najčešće koristi jedinica količine m^3 tada sve prethodne veličine pretvorene u zapreminsku jedinicu iznose

$$\begin{array}{lll} V_{u5} = \frac{m_{u5}}{\rho} = \frac{18,7}{720} = 0,0259 \frac{m^3}{m^2} & V_{u7} = 0,0297 \frac{m^3}{m^2} & V_{u9} = 0,0333 \frac{m^3}{m^2} \quad V_{u6} = 0,0283 \frac{m^3}{m^2} \\ & V_{u8} = 0,0319 \frac{m^3}{m^2} & V_{u10} = 0,0345 \frac{m^3}{m^2} \end{array}$$

Vrijeme otplate uložених sredstava u stiropor fasadu svedeno na metar kvadratni ugrađene izolacije zida za korišćenje ogrevnog drveta kao energenta

Da bi izračunali potrebno vrijeme povrata sredstava u stiropor fasadu potrebno je znati cijenu koštanja ugrdanje $1m^2$ stiroporne fasade. Cijena $1m^2$ fasade data u radu se odnosi i na cijenu materijala i cijenu radova pri postavljanju i biće data u KM. Podaci o cijenama su uzeti iz realne firme koja se bavi fasadama [3] Cijena urađeno kvadratnog metra stiroporne fasade za debljinu stiropora od 5 cm kreće se oko 28 KM. Za svako povećanje debljine stiropora za 1 cm cijena urađene fasade se približno povećava za oko 1 KM. Praktično samo se povećava cijena stiropora

¹ $\frac{m^3}{m^2}$ - metara kubnih ogrevnog drveta po metru kvadratnom zida izolovanog stiroporom

kao izolacionog materijala. Ukoliko je prodajna cijena 1 m³ ogrevnog drveta oko 80 KM sa prevozom lokalno posmatrano na teritoriji opštine Han Pijesak tada će približan povrat sredstava uložen u stiropornu fasadu iznositi:

Za debljinu stiropora od 5 cm;

$$n_5 = \frac{28 \text{ KM}}{0,0259 \cdot 80 \text{ KM}} = 13,5 \text{ godina}.$$

Za debljinu stiropora od 10 cm;

$$n_5 = \frac{33 \text{ KM}}{0,0345 \cdot 80 \text{ KM}} = 11,95 \text{ godina}.$$

Razlika u povratu sredstava za postavljenje uslove i prevedeno u uštedu u obliku ogrevnog bukovog drveta za 10 i 5 cm stiroporne izolacije iznosi oko 1,5 godina.

Ukoliko se izvrši preračunavanje uštede u obliku nafte kao energenta i pri istim cijenama izrade fasade od stiropora vrijeme otplate se značajeno smanjuje:

Nafta ima toplotnu moć od oko 39,8 GJ/m³ a to je 39,8·10³ MJ/m³ [8]. Pošto je ušteda u energiji prilikom provođenja toplote kroz izolovan zid stiroporom u toku grejne sezone oko 149,64 MJ/m² za debljinu stiropora od 5 cm i uzimajući da litar nafte košta oko 2 KM tada imamo;

$$n_5 = \frac{28 \text{ KM}}{\frac{149,64}{39,8 \cdot 10^3} \cdot 10^3 \cdot 2 \text{ KM}} = 3,72 \text{ godina}.$$

Za debljinu stiropora od 10 cm;

$$n_5 = \frac{33 \text{ KM}}{\frac{199,32}{39,8 \cdot 10^3} \cdot 10^3 \cdot 2 \text{ KM}} = 3,3 \text{ godina}.$$

Zaključujemo da razlika u povratu sredstava pri preračunavanju u naftu za debljine od 10 i 5 cm stiroporne izolacije je oko 5 mjeseci.

Zaključak

Povećanje energetske efikasnosti ugradnjom savremenih izolacija na zidove stambenih objekata i privatnih kuća ima višestruki efekat u ekonomskom i ekološkom pogledu. Postavljanjem stiroporne izolacije počev od debljine od 5 cm pa do 10 cm za koje su izvršeni proračuni u prethodnom radu za strukturu jednog neizolovanog klasičnog zida sastavljenog od stiropor blokova i fasada, zaključuje se da potrebe za toplotnim fluksom za održavanje projektnih temperatura značajno padaju a samim time njegove uštede rastu i to od 50% za debljinu stiropora od 5 cm pa do 66% za debljinu stiropora

od 10 cm. To nas navodi na zaključak da se potrebe za korišćenim energentom za zagrijavanje objekta značajno smanjuju. U radu je kompletan proračun sveden po 1m² izolovanog zida. Zavisno od toga u koji se energent preračunava ušteda u toku grejne sezone, zavisiće i povrat uložених sredstava za postavljanje stiroporne fasade. To znači da ako je energent koji se koristi za zagrijavanje objekta skuplji prije će se i otplatiti investicija u postavljenu fasadu.

Literatura

1. www.austrotherm.com
2. <http://www.energetska-efikasnost.undp.hr/index.php>
3. www.jub.ba
4. Glavni projekat za stambenu zgradu P+4 OOUR-a, Standard Inženjering Sarajevo (12. 1981), Han Pijesak, Republika Srpska
5. B. Todorović Projektovanje postrojenja za centralno grejanje, Mašinski fakultet Beograd, 2005
6. IEA Renewable energy unit, "Bioenergy Project Development & Biomass Supply, IEA, Publications, Paris, June 2007
7. B. Jovanović, S. Gurda, J. Musić. M. Bajrić, A. Lojo, S. Vojniković, A. Čabarević 2005. Šumska biomasa – potencijalni izvor obnovljive energije u Bosni i Hercegovini, Šumarski fakultet Univerziteta u Sarajevu, 2005.
8. www.eubia.org



DETERMINING DYNAMICS OF A HOT-WATER HEATER

ODREĐIVANJE DINAMIKE TOPLOVODNOG GREJAČA

Stanko Stankov¹

¹University of Niš, Faculty of Electronic Engineering, Department of Automatic Control,
Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Serbia

¹Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Katedra za automatiku,
Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija
email: stanko.stankov@elfak.ni.ac.rs

Abstract

Hot-water heater spiral discussed in this paper are often met as integral elements of HVAC equipment (boilers, hot water boiler, spiral heat exchangers, etc.). These systems are basically with distributed parameters. Dynamics of these systems is described by partial differential equations (PDJ). Determination of the dynamics is essentially based on the modeling, analysis and design of these system. In addition to determining the dynamics is shown one practical geometrical way of determining unknown length of the heater.

Key words: hot-water heater, the length of the heater, the temperature of fluid, PDE

Izvod

Toplovodni spiralni grejači koji se razmatraju u ovom radu često se sreću kao sastavni elementi termotehničkih uređaja (bojleri, toplovodni kotlovi, spiralni toplotni razmenjivači i dr.). To su u suštini sistemi sa raspodeljenim parametrima. Dinamika ovih sistema opisuje se pomoću parcijalnih diferencijalnih jednačina (PDJ). Određivanje dinamike je u osnovi modeliranja, analize i projektovanja pomenutih sistema. Osim određivanja dinamike prikazan je i jedan praktičan geometrijski način određivanja nepoznate dužine grejača.

Ključne reči: toplovodni grejač, dužina grejača, temperatura fluida, PDJ

1. UVOD

U raznim granama industrije javlja se potreba za zagrevanjem određenih sadržaja. Vrlo često se primenjuje toplovodno grejanje sa spiralnim grejačima. Voda koja se zagreva u nekom kotlu struji kroz spiralni toplovodni grejač. Ovom vodom se zagreva fluid u rezervoaru. To može biti npr. sanitarna voda, lako lož ulje – nafta, teško lož ulje – mazut, koji se zagreva da bi se postigao odgovarajući viskozitet pre dovođenja u gorionik, zatim neka tečna masa u prehrambenoj industriji, neki rastvor u hemijskoj industriji i dr., što govori o rasprostranjenosti ovakvog načina zagrevanja.

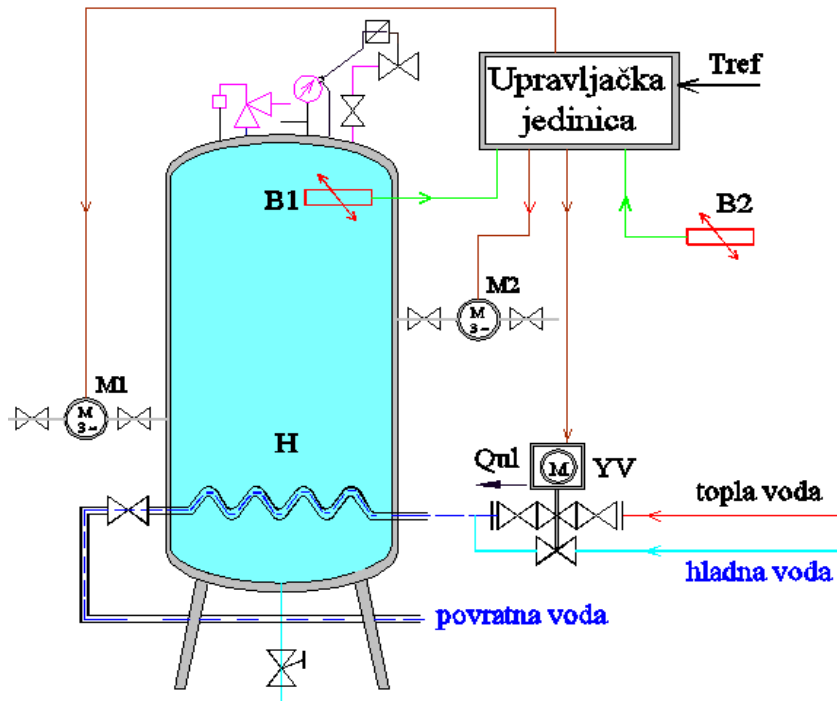
Na *sl. 1.* prikazana je konfiguracija koja predstavlja pomenuti način grejanja. Posmatra se šema rezervoara u kome se nalazi fluid. Potrebno je održavati zadatu temperaturu fluida. Održavanje temperature fluida vrši se pomoću spiralnog grejača (H) kroz koga struji topla voda, koja se priprema u kotlarnici. Temperatura fluida se meri Pt 100 elementom (B1), a podatak o vrednosti spoljnje temperature dobija se takođe sa Pt100 senzora (B2).

Na osnovu zadate temperature (T_{ref}) i podataka o izmerenim vrednostima temperatura,

upravljačka jedinica reguliše rad trokrakog elektromotorog ventila YV, koji mešanjem tople i hladne vode omogućuje odgovarajuće zagrevanje fluida.

Pumpom M1 vrši se odvođenje fluida u proces, a pumpom M2 se puni fluidom rezervoar do određenog nivoa.

Temperatura vode u toplovodnom grejaču menja se kako u vremenu (koordinata t) tako i duž same cevi grejača (koordinata x), tako da se njegova dinamika opisuje parcijalnom diferencijalnom jednačinom (PDJ).

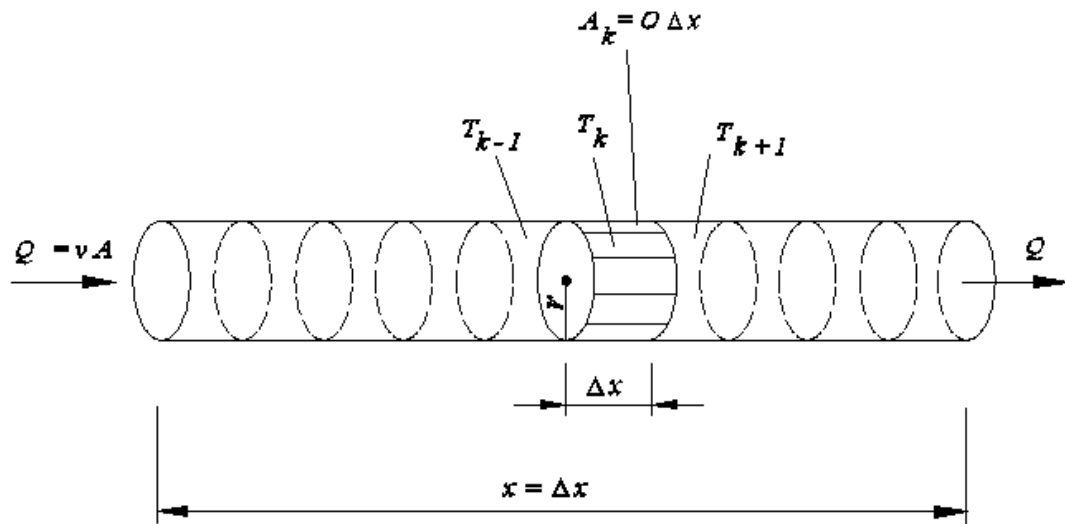


Slika 1. Šema rezervoara koji se zagreva pomoću toplovodnog grejača

2. DINAMIKA

Na sl. 2. prikazana je cev, kao projekcija ovog toplovodnog grejača, kroz koji struji voda. Ova projekcija je šuplji cilindar čiji je poluprečnik poprečnog preseka r , sa osnovom obima $O = 2\pi r$ i površinom poprečnog preseka cevi $A = \pi r^2$. Cilindrična cev je podeljena na k elementarnih cilindara (teorijski $k \rightarrow \infty$) visine Δx , gde je površina k – tog cilindra $A_k 2\pi r \Delta x + 2\pi r^2 = 2\pi r(\Delta x + r) = O(\Delta x + r)$.

Označimo dužinu cevi sa x , pri čemu je $x = k\Delta x$, njenu površinu sa A_l , T_k je temperatura vode k – tog cilindra, T_{k-1} temperatura vode $(k-1)$ – og, a T_{k+1} temperatura vode $(k+1)$ – og cilindra. Dodajmo još da je v brzina strujanja tople vode kroz grejač, a Q protok.



Slika. 2. Zavisnost temperature vode u toplovodnom grejaču od vremena t i koordinate x

Na osnovu sl. 2. može se pisati jednačina toplotnog bilansa:

$$\rho c A \Delta x \frac{dT_k}{dt} = Q \rho c T_{k-1} - Q \rho c T_k - h O \Delta x (T_k - T_f) \quad (1)$$

pri čemu je:

ρ - specifična gustina vode

h - koeficijent prelaza toplote cevi

T_f - temperatura fluida u rezervoaru

Sređivanjem se dobija:

$$\rho c A \frac{dT_k}{dt} = -Q \rho c \frac{T_k - T_{k-1}}{\Delta x} - h O (T_k - T_f) \quad (2)$$

Prelaskom na parcijalni izvod imamo

$$\rho c A \frac{\partial T_k}{\partial t} = -Q \rho c \frac{\partial T_k}{\partial x} - h O [T_k - T_f] \quad (3)$$

kako je $Q = Av$, jednačina (3) postaje

$$\rho c A \frac{\partial T_k}{\partial t} = -\rho c A v \frac{\partial T_k}{\partial x} - h O [T_k - T_f] \quad (4)$$

i konačno dobijamo PDJ, koja opisuje toplotni bilans toplovodnog grejača

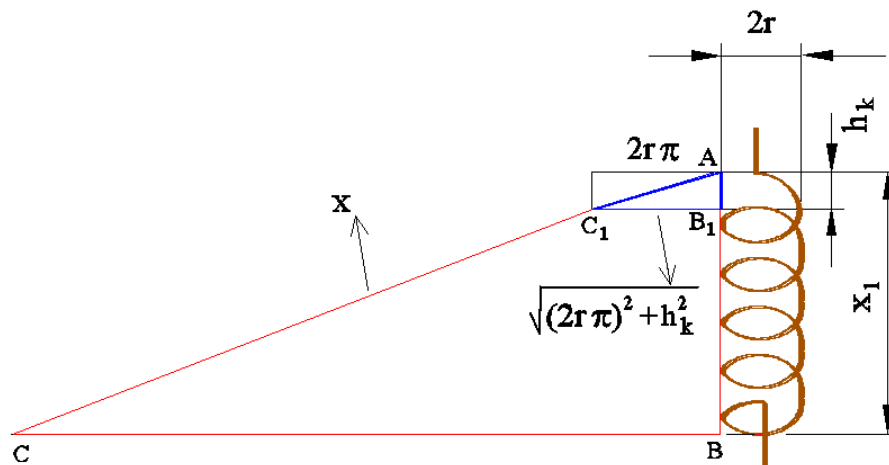
$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + v \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = -\frac{h O}{\rho c A} [T(x,t) - T_f] \quad (5)$$

Posle relativno složenih matematičkih operacija u vremenskom domenu [3] jednačinu (5) je moguće rešiti uz određene početne uslove. Kako je sam postupak rešavanja ove jednačine vrlo složen, u ovom radu nije dato opšte rešenje jednačine (5).

Činjeica je da je rešavanje ove PDJ vrlo složeno, kao rešenje, moguće je izvršiti aproksimaciju ovakvih jednačina npr. uvođenjem diskretizacije parcijalnih diferencijalnih jednačina. Aproksimacije se mogu sprovesti u različitim domenima, a praktična vrednost matematičkog modela procesa prvenstveno zavisi od tačnosti aproksimacije postupka. Načine rešavanja PDJ moguće je naći u domaćoj literaturi [4], gde su opisani postupci rešavanja ovakvih jednačina kroz veliki broj problema, koji se mogu sresti u praksi.

3. ODREĐIVANJE DUŽINE SPIRALNOG GREJAČA

U nastavku je dat postupak za određivanje dužine već ugrađenog toplovodnog grejača, ukoliko ista nije poznata.



Slika. 3. Određivanje dužine toplovodnog grejača

Dužina cevi x (sl. 2. na kojoj je prikazan toplovodni grejač pre formiranja spirale) može se odrediti na osnovu dostupnih merenja veličina x_1 – dužina spirale grejača, h_k – širina jednog zavojka, i r – poluprečnik zavojka, saglasno sl. 3.

Uočimo, posmatrajući sl.3. sledeće jednakosti:

$AC_1 = 2\pi r$, tj. hipotenuza AC_1 $\triangle AB_1C_1$ jednaka je obimu jednog zavojka u toplovodnom grejaču,

$AB_1 = h_k$, tj. kateta AB_1 istog trougla jednaka je širini navojka toplovodnog grejača.

Sa sl. 3. se može još uočiti sličnost trouglova $\triangle ABC$ i $\triangle AB_1C_1$.

Na osnovu sličnosti pomenutih trouglova važi:

$$\frac{h_k}{\sqrt{(2r\pi)^2 + h_k^2}} = \frac{x_1}{x} \quad (6)$$

gde je x_1 dužina toplovodnog grejača, a $x = k \Delta x$ dužina razvijene spirale grejača, tako da se konačno dobija

$$x = \frac{x_1 \sqrt{(2r\pi)^2 + h_k^2}}{h_k} \quad (7)$$

Dužina razvijenog spiralnog grejača jednaka hipotenuzi $\triangle ABC$.

4. ZAKLJUČAK

Toplovodni spiralni grejači su sastavni elementi kako klasičnih sistema za pripremu tople vode tako i solarnih. Poznavanje dinamike ovih grejača je od značaja za modeliranje i projektovanje pomenutih sistema. Predložen je jednostavan praktičan geometrijski postupak za određivanje dužine toplovodnog grejača, na osnovu merenja dostupnih parametara ovog grejača. Ovaj način se može primeniti i za određivanje dužine raznih drugih spiralnih elemenata.

5. LITERATURA

- [1] B. Danković, *Predavanja iz predmeta Upravljanje procesima*, Elektronski fakultet, Niš.
- [2] B. Danković, *Predavanja iz predmeta Identifikacija sistema*, Elektronski fakultet, Niš.
- [3] M. Abramovic, I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, National Bureau of Standards Applied Mathematics Series, Washington, 1972.
- [4] D. Debeljković, A. Sićović, V. Mulić, G. Simeunović, *Dinamika procesa sa raspodeljenim parametrima – Dinamika kotlovskih isparivača*, Mašinski fakultet, Beograd, 2006.



CONTROL A PLANT FOR HOT DIP GALVANIZING UPRAVLJANJE POGONOM ZA TOPLO CINKOVANJE

Stanko Stankov¹

¹University of Niš, Faculty of Electronic Engineering, Department of Automatic Control,
Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Serbia

¹Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Katedra za automatiku,
Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija
email: stanko.stankov@elfak.ni.ac.rs

Abstract

Steel, as a strategic metal, has been the most used material in all branches of human activity. The main deficiency is its susceptibility to corrosion. This phenomenon is caused by oxidation of iron under the influence of moisture and various impurities that accelerate corrosion (rust). Damages, caused by destruction of the steel material under corrosion, are enormous. One of the most effective methods of protection against rust is hot dip galvanizing of steel products. This is an appropriate method of protection from the aspect of environment, technology and economy. Correct hot galvanization process with proper staining provides long-term protection of steel materials with no maintenance costs. Hot dip galvanizing is done in special plants equipped with the zinc baths. The paper shows the configuration of monitoring - control system for the hot dip galvanizing plant, which is implemented by using PLC and SCADA systems.

Key words: steel, hot dip galvanizing, zinc bathroom, bathtubs, PLC, SCADA

Izvod

Čelik kao strateški metal, decenijama je već materijal koji se najviše koristi u svim granama ljudske delatnosti. Osnovni nedostatak čelika je njegova podložnost koroziji. Ova pojava nastaje kao posledica oksidacije gvožđa pod dejstvom vlage i raznih nečistoća, koje ubrzavaju proces korozije (rđanja). Štete koje nastaju usled razaranja čeličnog materijala, pod dejstvom korozije, su ogromne. Jedan od najefikasnijih načina zaštite od rđanja je toplo cinkovanje čeličnih proizvoda. Ovo je i sa ekološkog, tehničkog i ekonomskog aspekta prihvatljiv način zaštite. Pravilnim postupkom toplog cinkovanja, uz odgovarajuće dodatno bojenje, postiže se dugoročna zaštita čeličnog materijala bez troškova održavanja. Toplo cinkovanje se vrši u posebnim pogonima sa cink kupatilima. U radu je prikazana konfiguracija nadzorno – upravljačkog sistema pogona za toplo cinkovanje, koji je realizovan korišćenjem PLC i SCADA sistema. Ključne reči: čelik, toplo cinkovanje, cink kupatilo, kade, PLC, SCADA

1. UVOD

Toplo cinkovanje, kao efikasna mera zaštite čeličnog materijala od korozije, razvijeno je u XIX veku. Prve cinkare su izgrađene u Francuskoj, Engleskoj i Nemačkoj. U procesu toplog cinkovanja, očišćeni proizvodi od gvožđa ili čelika potapaju se u kadu sa rastopljenim cinkom, pri čemu se formira tanak sloj koji je otporan na koroziju. Otpaci i cink koji nastaju u ovom postupku, prerađuju se za dalju upotrebu. Prednost primene cinka se ogleda u činjenici da se može reciklirati praktično neograničeni broj puta, pri čemu ne gubi fizička i hemijska svojstva. Oko 30% svetske potrošnje cinka dolazi od reciklaže. Ovaj iznos stalno se povećava, budući da

raste i svest ljudi o zaštiti okoline. Osim ovoga mnogo se radi i na poboljšanju tehnologija recikliranja. U procesu toplog cinkovanja nastaje reakcija između čelika i cinka kada se formiraju serije fero – cink slojeva. Step en reakcije između čelika i cinka je parabolična funkcija vremena, što ima za posledicu da je početni step en reakcije vrlo brz, zbog čega se površina cinka u kadi prilično talasa. Osnovni sloj zaštite nastaje u tom periodu. Posle ovoga reakcija se znatno usporava, ali debljina prevlake se ne menja značajno. Potapanje elemenata traje obično 4 do 5 minuta, dok je za veće i teže elemente ovo vreme nešto duže. Posle vađenje iz kade za cinkovanje i hlađenje vodom ili vazduhom na elementima se pojavljuje jasan i blistav sjaj karakterističan za pocinkovane proizvode. Ne postoji reska granica između čelika i cinka već postepeni prelaz preko niza legura koje obezbeđuju metalurški spoj.

2. TEHNOLOŠKI POSTUPAK TOPLOG CINKOVANJA

Hemijsko tehnološki postupak toplog cinkovanja može se podeliti na dva dela i to:

- Hemijska priprema površina elemenata koji se cinkuju i
- Faza toplog cinkovanja.

2.1. Hemijska priprema površina za toplo cinkovanje koja ima sledeće faze:

1. šaržiranje (priprema metalnih elemenata koji se cinkuju, kao što su: rešetke, branici za auto puteve, razne cevi, bojlerski program, razne vrste vijaka i matica, limovi, delovi za automobilsku industriju, elementi za brodogradnju i građevinsku industriju, razni rezervoari, segmenti stubova za elektrifikaciju, osvetljenje i razni proizvodi izloženi atmosferskim uticajima).
2. odmašćivanje
3. ispiranje
4. nagrizanje (dekapiranje)
5. ispiranje
6. prepariranje (fluksovanje)
7. sušenje i predgrevanje

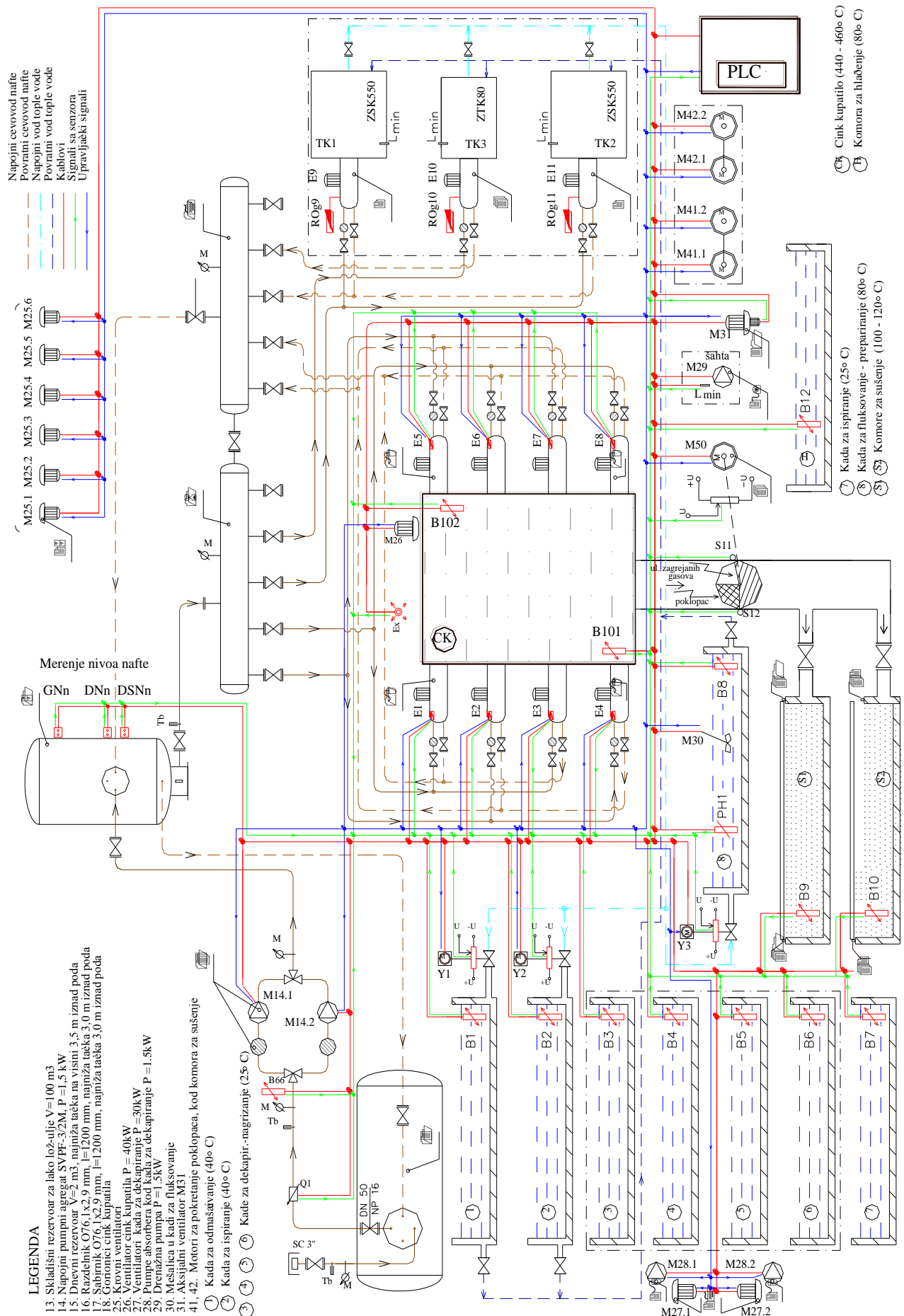
2.2. Toplo cinkovanje sa fazama:

1. toplo cinkovanje
2. hlađenje
3. dešaržiranje
4. dorada i pakovanje – skladištenje

Tehnološka šema pogona za cinkovanje prikazana je na *sl. 1.*, a jedan SCADA ekran ovog pogona dat je na *sl. 2.* U procesu toplog cinkovanja gvožđa dolazi do stvaranja zaštitne prevlake tj. legure koja se sastoji od nekoliko slojeva, tako da sadržaj cinka raste udaljavajući se od čistog gvožđa i obrnuto. Na temperaturi na kojoj nastaje proces cinkovanja dolazi do difuzije cinka u gvožđe, ali i rastvaranja gvožđa u cinku, tako da je najbliži sloj čistom gvožđu, koji je tanak tvrd sloj, po hemijskom sastavu $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$. Sledeći sloj ima sastav FeZn_7 , zatim sledi sloj sastava FeZn_{13} koji ograničava (zadržava) brzinu difuzije i na taj način kontroliše brzinu stvaranja prevlake. Na kraju dolazi sloj čistog cinka, koji se izvlačenjem i hlađenjem na vazduhu pretvara u sjajnu kristalnu strukturu u obliku "cveća".

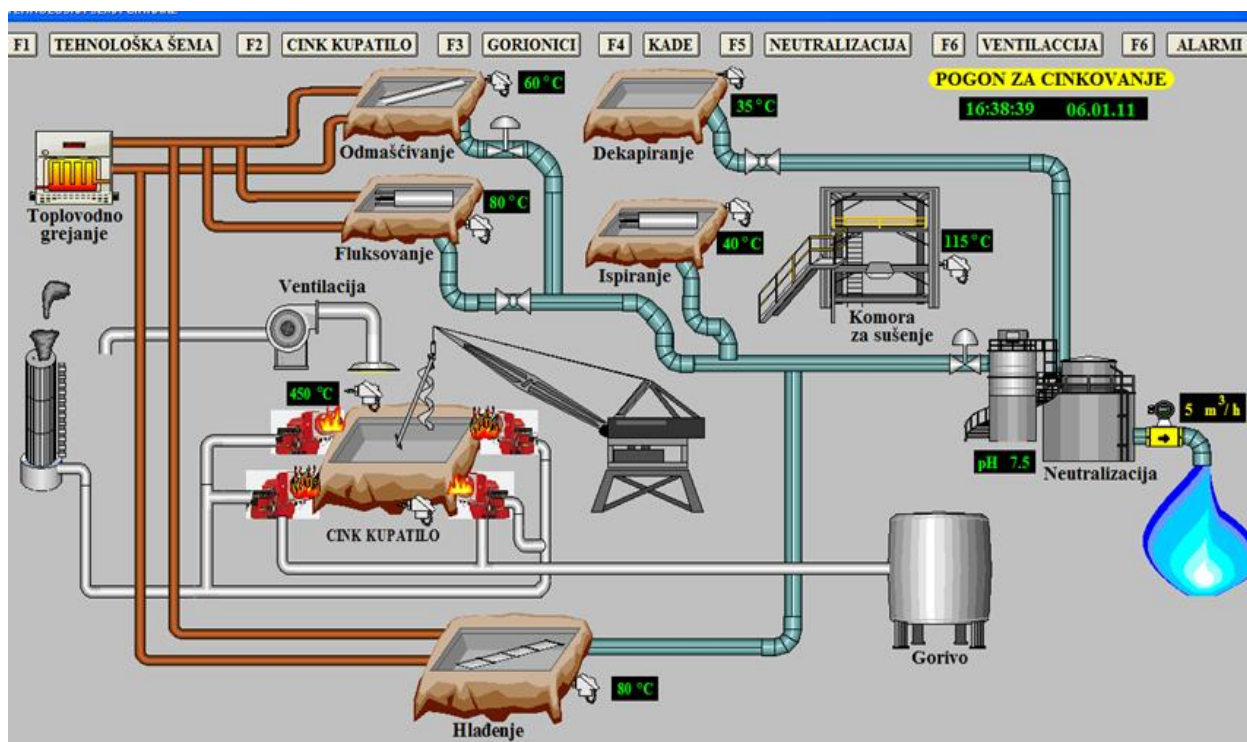
Liniju za cinkovanje čine sledeća oprema:

1) kada za odmašćivanje (kada br. 1 na tehnološkoj šemi) – U kadi za odmašćivanje treba održavati temperaturu vode sa deterdžentom ili NaOH, koji se upotrebljavaju kao sredstva za odmašćivanje. Ukoliko se kao sredstvo za odmašćivanje koristi industrijski deterdžent (Merilpul – 60), temperaturu treba održavati na 60 °C, a ako se upotrebljava živa soda (NaOH) potrebna temperatura je 40 °C. Grejanje se vrši toplom vodom iz toplovodnih kotlova. Regulacija temperature vrši se pomoću elektromotornog ventila **VI**, na osnovu merenja temperature rastvora u kadi senzorom **BI**.



Sl.1. Tehnološka šema pogona za cinkovanje

2) kada za toplo ispiranje (kada br. 2) – Ovde se vrši ispiranje materijala u čistoj vodi na temperaturi 40 °C. Voda za ispiranje se zagreva kao i u prethodnom slučaju vodom iz toplovodnih kotlova. Regulacija temperature vode se odvija preko elektromotornog ventila Y2 na osnovu merenja temperature vode senzorom B2.



Sl.2. Prikaz jednog SCADA ekrana pogona za cinkovanje

3) kade za dekapiranje - nagrivanje (kade br. 3, 4, 5, 6) – U cilju otklanjanja kovarina i naslaga oksida gvožđa, vrši se nagrivanje (dekapiranje) površine pomoću vodenog rastvora 5÷18% hlorovodonične kiseline (HCl). Ovaj proces se odvija na temperaturi ambijenta (10÷40 °C). Merenje temperature se vrši senzorom B6.

4) kada za ispiranje (kada br. 7) – U ovoj kadi se vrši ispiranje u čistoj vodi, nakon dekapiranja kako bi se odstranio višak kiseline prenete iz kade za dekapiranje. Proces se odvija na temperaturi ambijenta (10 ÷ 40 °C).

5) kada za fluksovanje – prepariranje (kada br. 8). Fluksovanje je postupak zaštite metalnih površina od oksidacije, od momenta dekapiranja do momenta potapanja u cink. Na taj način se čiste ostaci oksida sa površine cinka i pospešuje se proces legiranja osnovnog materijala i cinka. Proces fluksovanja se odvija u vodenom rastvoru cink hlorida i amonijum hlorida 15÷25 %, na temperaturi od 80 °C. Zagrevanje se vrši toplom vodom iz kotlova, a regulacija temperature rastvora se obavlja preko elektromotornog ventila Y3, na osnovu merenja temperature rastvora u kadi senzorom B8. Da bi se postigao kontinualan kvalitet rastvora fluksa, odnosno ravnomerna koncentracija po celoj masi fluida i pri tome se eliminiše taloženje ferihlorida, ugrađena je recirkulaciona pumpa (M8) snage P=0.55kW, koja radi u intermitiranom pogonu. Operater ima mogućnost izbora impulsa i pauze preko tastature. U kadi za fluksovanje meri se i pH vrednost (senzor PH8).

6) komore za sušenje (komore S1 i S2) – U komorama se vrši sušenje cinkovanog materijala na temperaturi 100÷120 °C, pri čemu praktično isparava voda sa površine materijala. Zagrevanje

se vrši pomoću dimnih gasova koji potiču iz gorionika cink kupatila. Za regulisanje temperature u komorama, služi poklopac sa servomotorom (**M50**), na osnovu merenja temperature komora senzorima **B9** i **B10**. Informacija o položaju poklopca dobija se pomoću obrtnog potencijometra, koji se nalazi na osovinu poklopca. Sa klizača potencijometra se "skida" napon proporcionalan ugaonom položaju osovine. Pri promeni ugla od 0° do 180° napon se menja u opsegu 0÷10V. Da bi mogao da se odredi maksimalan ili minimalan protok zagrejanog gasova postavljena su dva mikroprekidača (**S11**, **S12**), koji služe kao davači krajnjih položaja poklopca.

7) kada za toplo cinkovanje (CK – cink kupatilo) – Ovo je najznačajniji deo pogona za cinkovanje. Priroda tehnologije cinkovanja je takva da cink mora da bude stalno u rastopljenom stanju (nezavisno od toga da li se cinkuje materijal ili ne) pri čemu treba održavati temperaturu rastopljenog cinka u opsegu 440÷460 °C. Ukoliko nisu ispunjeni ovi uslovi dolazi do stvrdnjavanja cinka u kadi, a posledica toga je da se kada mora promeniti, koja je inače jedan od najskupljih elemenata u pogonu. Zagrevanje kade se vrši pomoću osam gorionika **E1**, **E2**, ... , **E8**. Merenje temperature cink kupatila se vrši senzorima **B101** i **B102**, koji su zaronjeni u uglovima kade. Oni su povezani sa upravljačkim jedinicama gorionika. SCADA ekran kade za toplo cinkovanje prikazan je na *sl. 3*.

8) kada za hlađenje (kada H) – Nakon toplog cinkovanja pristupa se hlađenju materijala zbog dva razloga:

- prekidanje toka legiranja Zn i Fe i
- da bi se omogućilo slobodno dešaržiranje.

Hlađenje se izvodi u čistoj vodi na temperaturi od 80 °C. Merenje se vrši senzorom **B12**.

3. SISTEM VENTILACIJE

U pogonu za toplo cinkovanje nastaju otpadni gasovi, prljav vazduh i vodena para iz sledećih razloga:

a) Iznad kada 1, 2, 7 i 8, iz komora za sušenje i kade za hlađenje oslobađa se vodena para i gasovi u manjoj meri, pa je za njihovo odvođenje dovoljna prirodna i prinudna ventilacija. U slučaju kada za dekapiranje (kade 3, 4, 5, 6) potrebna je posebna ventilacija preko apsorbera za neutralizaciju i eliminisanje gasova i para koje se u ovim kadama izdvajaju, jer su to uglavnom gasovita HCl, hipohlorasta kiselina i nascentni vodonik.

b) Pri sagorevanju nafte u gorionicima, nastaju dimni gasovi koji imaju visok sadržaj SO. Ovi gasovi se preko dimnjaka odvođe u atmosferu.

c) Prilikom cinkovanja nastaju pare cinka iznad kade za cinkovanje, gasoviti hlor i amonijak kao posledica sagorevanja fluksa i prašina, ali se oni preko usisnih otvora i ventilatora odvođe u mokri absorber, pri čemu se tu absorbuju a prečišćeni vazduh se kroz dimnjak odvođa u atmosferu.

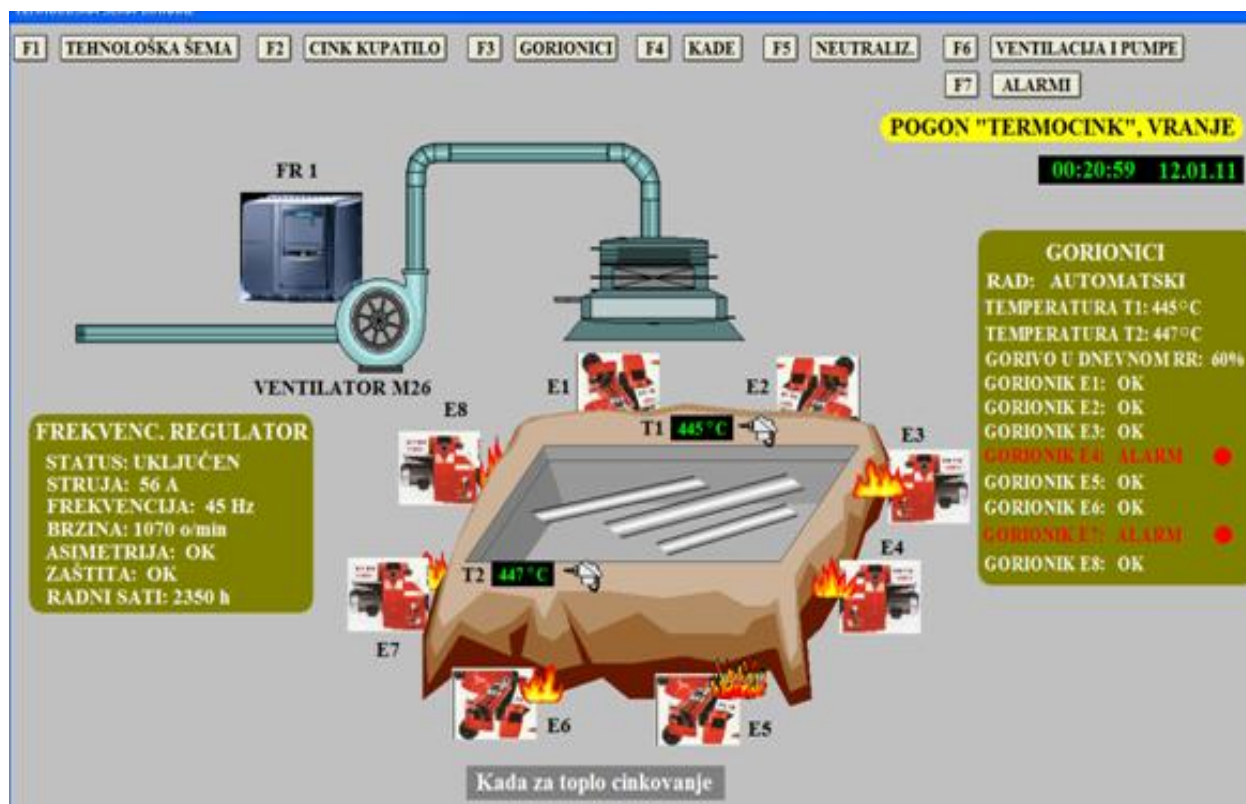
Opšta i lokalna ventilacija postoji u hali za toplo cinkovanje kao i opšta ventilacija u prostoru ispod nivoa poda, oko gorionika cink kupatila i u prostoru postrojenja za neutralizaciju.

Lokalna ventilacija u hali za toplo cinkovanje vrši se u prostoru kade za toplo cinkovanje, kao i kod svih kada za dekapiranje. U tom smislu usvojena su dva nezavisna sistema.

Kapacitet sistema za lokalnu ventilaciju sa kada za dekapiranje podeljen je na dva podsistema, prvi obuhvata usisne panele (haube) sa kada za dekapiranje (kade **3** i **4**), drugi pak odsisava prljavi vazduh sa druge dve kada za dekapiranje (kade **5** i **6**).

Svaki podsistem kapaciteta po 15.300 m³/h poseduje vlažni prečištač; neutralizator gasova (absorber) u čiji sastav ulaze pumpe snage P=1.5 kW (**M28.1** odnosno **M28.2**) i transportni centrifugalni ventilatori sa elektromotorima snage P=30 kW (**M27.1** odnosno **M27.2**). Odsisni limeni kanali vode se kroz betonski tunel do kotlarnice, gde izlaze nadzemno i prolaze najpre kroz absorber, a zatim se preko transportnog ventilatora izbacuju otpadne gasove u atmosferu. Uključenje ovih ventilatora i pumpi apsorbera je uslovljeno prisustvom materijala u kadama za

dekapiranje. Lokalnu ventilaciju u cink kupatilu sačinjavaju odsisni paneli duž obe veće strane kade, ciklon velikog stepena izdvajanja čestica, absorber i na kraju *transportni centrifugalni ventilator* sa elektromotorom snage $P=40$ kW (**M26**). Ovaj ventilator radi sa minimalnom brzinom kada nema materijala koji se cinkuje u cink kupatilu, a brzina se povećava ako ima materijala.



Sl.3. SCADA ekran kade za cinkovanje

Opšta ventilacija kade za toplo cinkovanje u smislu dopune do petostruke izmene vazduha na čas, obavlja se preko šest krovnih ventilatora (**M25.1**, **M25.2**, **M25.3**, **M25.4**, **M25.5**, **M25.6**) snage $P=0.83$ kW, koji su postavljeni po sredini hale. Startovanje kranova uslovljeno je radom krovnih ventilatora, budući da je rad kрана, kao i ventilacija neophodan uslov za odvijanje tehnološkog procesa. Kako su pomenuti ventilatori u hali postavljeni duž bočnih dužih strana hale, a lokalna i opšta ventilacija odvija po sredini hale, obezbeđeno je ispiranje celokupnog prostora hale za toplo cinkovanje svežim vazduhom. Petostruka izmena vazduha u prostoru ispod nivoa hale - oko gorionika cink kupatila, neophodna je zbog razvoda nafte i njenog sagorevanja u osam gorionika cink kupatila, koji su potrebni za rastapanje cinka i održavanje rastopljenog stanja. Iz tog razloga usvojena je prinudna odsisna ventilacija kapaciteta $1.250 \text{ m}^3/\text{h}$ preko kanalnog razvoda. Kanal je povezan preko betonskog tunela do kotlarnice, gde izlazi nadzemno i povezuje se sa *aksijalnim ventilatorom* **M31** snage $P=90$ W. Funkcionisanje ovog ventilatora obavezno je u svakom trenutku kada radi bar jedan od osam gorionika cink kupatila, sa početkom rada 5 minuta pre i 5 minuta nakon isključenja svih gorionika.

U podzemnom prostoru, oko gorionika cink kupatila, neophodno je prisustvo detektora eksplozivnih gasova, koji u slučaju registrovanja gasova u koncentraciji 10% od donje eksplozivne granice uključuju ventilator **M31** (ukoliko nije uključen) uz uključanje zvučnog i svetlosnog alarma. Iz razloga opasnosti od eventualnih isparenja, bitno je da ovaj ventilator uvek bude u funkciji, i da u slučaju otkaza bude spreman jedan rezervni ventilator istih karakteristika, koji bi u kratkom vremenskom intervalu, mogao da se ugradi umesto postojećeg i bude spreman za rad. Uzimajući u obzir činjenicu da je rad ovog ventilatora vrlo bitan, detekcija njegovog rada vrši se preko enkodera.

4. NEUTRALIZACIJA OTPADNIH VODA

Pre dopremanja metalnog materijala u cink kupatilo, gde se vrši nanošenje zaštitne prevlake od cinka, potrebno je izvršiti čišćenje površina. Postupak čišćenja obuhvata odmašćivanje i nagrivanje metalnih površina. Odmašćivanje se najčešće izvodi u vrućim alkalnim rastvorima (industrijski deterdženti), a nagrivanje u razređenim rastvorima tehničke kiseline (najčešće HCl).

Ovim postupkom i međufaznim ispiranjem u vodi dobijaju se čiste i aktivne metalne površine. Posle odmašćivanja, nagrivanja i ispiranja predmeti se potapaju u fluks. Nakon fluksovavanja vrši se sušenje predmeta a zatim uranjanje u rastopljeni cink, koji služi kao završni sloj. U toku ovih faza nastaju otpadne vode i koncentracije čiji je pregled dat u donjoj tabeli.

Svi izvori otpadnih voda, nezavisno od kvaliteta i vrste vode, priključeni su na postrojenje. Sve radne operacije prečišćavanja izvode se u plastičnim bazenima, u zatvorenom prostoru. Merno regulaciona oprema je instalirana u odvojenom prostoru.

Tabela 1. Prikaz etapa u procesu cinkovanja

RADNI POSTUPAK NA LINIJI	SASTAV KUPKE	HEMIJSKI KARAKTER RASTVORA	PRIBLIŽNA ZAPREMINA [m³]	PROTOK ISPIRNE VODE [m³/h]	NAPOMENA
ODMAŠĆ-ČIVANJE	5÷10 % vodeni rastvor industrijskog deterdženta	Alkalni koncentrat	27	-	Izmena kupke svakih 7 – 10 dana
ISPIRANJE	Voda iz vodovoda	Alkalna ispirna voda	27	5	Za kvalitetno ispiranje upotreba tuševa za dodatno ispiranje
DEKAPI-RANJE	10÷20% rastvor tehničke HCl	Kiseli koncentrat	4*27	-	Po toni obrađenog materijala utroši se oko 30 l kiseline tj. približno svaka 3 meseca izmeni se po jedna kupka kiseline
KASKA-DNO ISPIRANJE	Voda iz vodovoda	Kisela ispirna voda	27	5	Za kvalitetno ispiranje upotreba tuševa za dodatno ispiranje
FLUKSO-VANJE	Vodeni rastvor HCl, ZnCl ₂ , NH ₄ Cl	Kiseli koncentrat	27	-	Kupka služi za aktiviranje metalne površine pre vrućeg cinkovanja i ne utiče na kvalitet i sastav otpadnih voda

Za pripremu rastvora kao i za ispiranje predmeta upotrebljava se voda iz vodovodne mreže. Otpadne vode iz hemijske pripreme su agresivne i toksične, zbog nepogodne vrednosti pH i visokog sadržaja jona gvožđa. Iz hemijske pripreme materijala izlaze kiselo – alkalne ispirne vode i koncentracije. Prema koncentraciji otpadne vode se mogu podeliti na koncentrate i ispirne vode. Koncentracije su radne kupke u procesima kao što su odmašćivanje, dekapiranje i

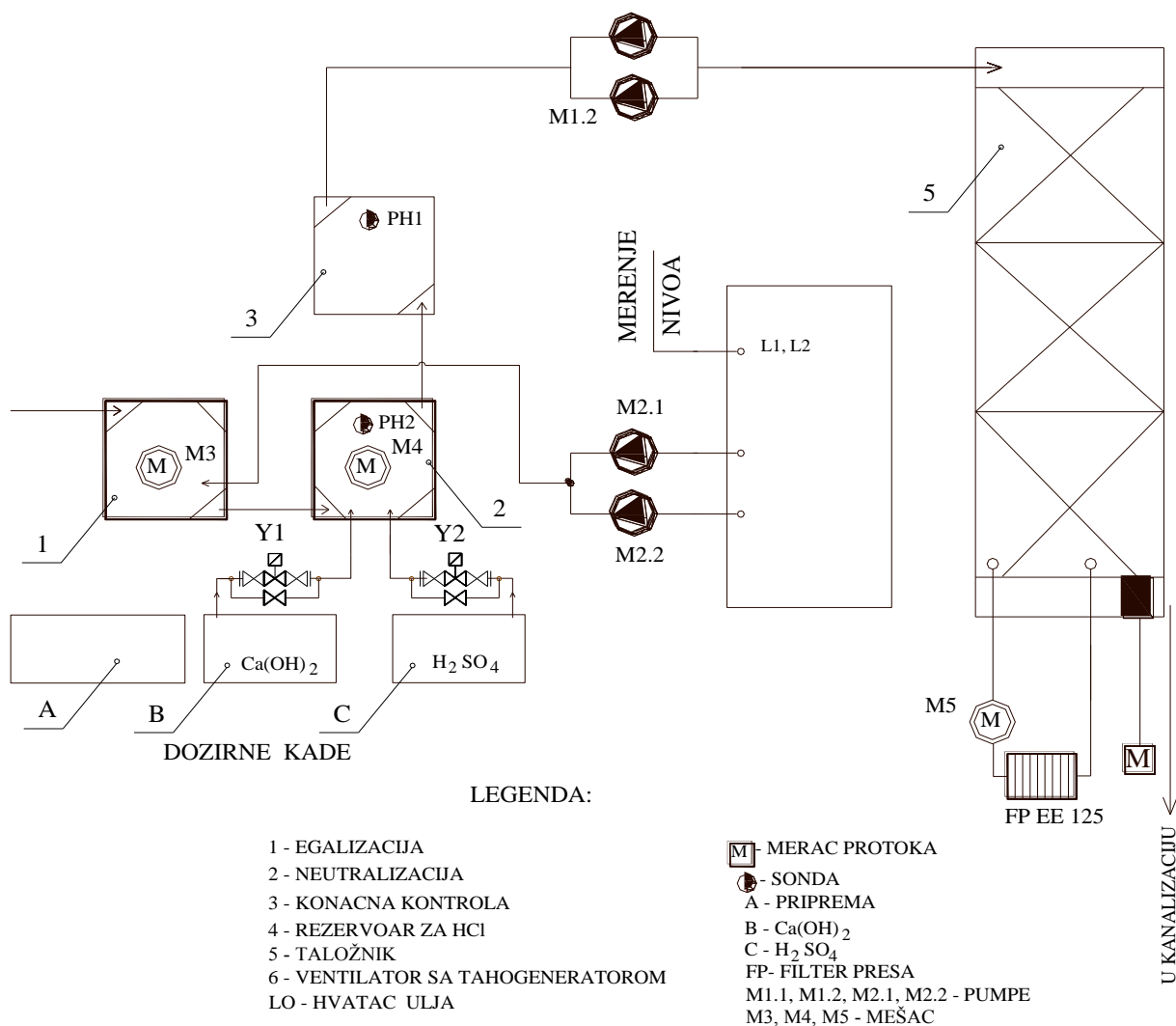
fluksovane, koji se ispuštaju samo povremeno (kad su istrošeni) u postrojenje za preradu otpadnih voda. Istrošeni koncentraci sadrže 120 g/l HCl i 270 g/l Fe. Ispirne otpadne vode su protočne ili tzv. kontinualne otpadne vode koje nastaju u procesu ispiranja predmeta između pojedinih faza u tehnološkom postupku. Ispirne vode sadrže do 100 mg/l HCl i 70 mg/l Fe.

5. TEHNOLOGIJA ČIŠĆENJA OTPADNIH VODA

Tehnološki postupak dekontaminacije i neutralizacije otpadnih voda sprovodi se u sledećim fazama:

- 1) Sakupljanje svih otpadnih voda i istrošenih koncentrata
- 2) Egalizacija svih voda
- 3) Neutralizacija
- 4) Konačna kontrola
- 5) Taloženje
- 6) Obrada mulja

Blok šema postrojenja za naeutralizaciju data je na sl. 4.



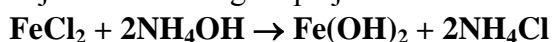
Sl.4. Blok šema linije za neutralizaciju

5.1. SAKUPLJANJE OTPADNIH VODA I ISTROŠENIH KONCENTRATA

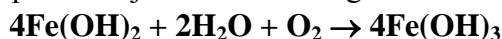
Prilikom regeneracije ili zamene kupki, istrošeni rastvori ispuštaju se u sabirni bazen, zapremine 1.6 m³. Najveći problem predstavljaju istrošene kiseline koje poseduju veliki sadržaj HCl i Fe. Povremena regeneracija i ispuštanje alkalnog sredstva za odmašćivanje samo delimično ublažava agresivnost spomenutih koncentrata. U procesu se javlja oko 30 l istrošene kiseline po toni obrađenog materijala. Za jedan sat obradi se oko jedna tona metalne robe, što znači da se u tom vremenu javlja 30 l istrošene kiseline, a u toku jednog dana oko 720 l. Koncentrat sa ovako visokim sadržajem HCl i Fe se ne može uspešno obraditi u protočnom uređaju za neutralizaciju. Iz tog razloga se kiseli koncentrat pretahu pumpom (*M1a* ili *M2a*) u rezervoar za istrošenu kiselinu, odakle se sukcesivno dozira u pogon za neutralizaciju. U sabirni bazen se skupljaju i sve otpadne vode (ispirne) pri čemu nastaje međusobna neutralizacija. Posle ovoga ove vode se prebacuju u bazen za egalizaciju voda, pomoću dozirnih pumpi (*M2.1* ili *M2.2*).

5.2. EGALIZACIJA VODA

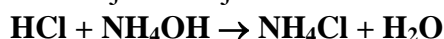
Ispirne vode (kisele i alkalne) iz hemijske pripreme se prvo skupljaju u sabirni bazen odakle se uz pomoć dozirnih pumpi (*M2.1* ili *M2.2*) kontinualno odvede u bazen za egalizaciju. Kao što je već spomenuto u ovom bazenu se povremeno doziraju i koncentrat. Cilj je da se ovde izmešaju sve vode i tako bar delimično neutrališu, i da se prilikom neutralizacije istrošenih koncentrata oni sami razblaže otpadnim vodama. Na taj način se pojednostavljuje postupak neutralizacije i smanjuje potrošnja hemikalija. Istovremeno se u bazen dozira amonijalna voda radi obaranja dvovalentnog Fe po jednačini:



Pri ovome se vrši mešanje vazduhom, tako da se obavlja i neophodna aerizacija neophodna za konačno pretvaranje Fe u čvrst talog:



Prilikom doziranja amonijalne vode izvrši se i delimična neutralizacija HCl prema jednačini:

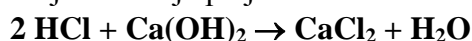


Održavanje pH vrednosti je u opsegu 5.5÷6. Ovaj postupak se primenjuje samo kada se vrši neutralizacija kiselih koncentrata, zbog količine Fe⁺⁺ jona.

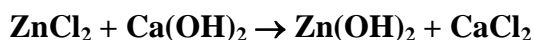
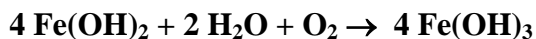
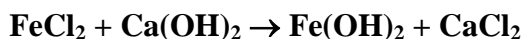
5.3. NEUTRALIZACIJA

Neutralizacija je reakcija između ekvivalentnih količina kiselih i alkalnih komponenti. Krajnji proizvod te reakcije je neutralna so i voda. Kako se otpadne vode ne neutrališu do pH =7, vrši se regulacija pH vrednosti u intervalu 8 ÷ 8.5. Vreme zadržavanja je oko 40 minuta.

Potrebno vreme za doziranje hemikalija je 15 ÷ 20 minuta. Kao sredstva za neutralizaciju koriste se 20 % - ni rastvor H₂SO₄ i 15 % - ni rastvor Ca(OH)₂. Uzimajući u obzir sastav vode na području pogona, uglavnom se upotreblja Ca(OH)₂. Doziranje hemikalija je u funkciji pH vrednosti. Reakcija se pospešuje intenzivnim mešanjem vazdušnom mešalicom kada se vrši i neophodna aerizacija zbog taloženja hidroksida. Neutralizacija se odvija po jednačini:



Završno taloženje gvožđa i cinka vrši se saglasno jednačinama:



5.4. KONTROLA

Voda ističe iz bazena za neutralizaciju u bazen za završetak reakcije, gde se zadržava oko 40 minuta. Ovde se voda ne meša i postiže se laminarno kretanje. Na izlazu iz bazena vrši se merenje pH vrednosti (*PHI*).

5.5. TALOŽENJE

Iz bazena za završetak neutralizacije i konačne kontrole voda se preko pumpe (*M1.1* ili *M1.2*) vodi u taložnik, gde se talože hidroksidi metala. Vreme taloženja je oko četiri sata, ali je zbog visoke koncentracije gvožđa u otpadnim vodama veće.

Nakon toga, iz taložnika preko odvodnog kanala ističe bistra voda u kanalizaciju. Zamućena voda u taložniku je znak da je nivo mulja u taložniku visok i on se mora očistiti.

5.6. OBRADA MULJA

Mulj se taloži na dnu taložnika a sadrži uglavnom nečistoću i hidrokside gvožđa i ima svega 2÷4 % suve materije. Mulj se povremeno preko pumpe *M5* vodi do filter prese gde se obrađuje. Filtrat se vraća ponovo u bazen za egalizaciju, a filter pogača, koja je po sastavu gvožđe hidroksid, pakuje se u PVC vreće kao čvrst otpad i odvozi na propisnu deponiju.

5.7. VENTILACIJA LINIJE ZA NEUTRALIZACIJU

Odsisna opšta ventilacija kapaciteta u prostoriji postrojenja za neutralizaciju obezbeđuje 5 izmena/h, a izvedena je *aksijalnim ventilatorom M32* snage $P=90W$, koji je postavljen na istočnom zidu prostorije. Rad ovog ventilatora je obavezan pri radu postrojenja za neutralizaciju i sa tog razloga potrebno je vršiti detekciju ispravnosti njegovog rada preko tahogeneratorskog ili enkodera uz aktiviranje zvučnog i svetlosnog alarma u slučaju kvara.

6. KONCEPCIJA SCADA SISTEMA

SCADA prikaz je vrlo značajna opcija koja omogućuje operateru informacije o tome šta se događa u objektima koji se nadgledaju. Ovaj prikaz zavisi od tipa objekta na koji se odnosi i njegove složenosti. One opcije koje nisu dostupne kod određenog objekta su sive i njihovo aktiviranje je onemogućeno. Opcije su sortirane počev od onih koje se najčešće koriste, ka onima koje se koriste ređe. Kod otvaranja aplikacija iz menija, za svaku od odabranih opcija podržan je *Windows* pristup. Svaka aplikacija se otvara u novom prozoru, sa mogućnošću njihovog umanjavanja ili uvećavanja i pomeranja na ekranu, i spuštanja na liniju. Kombinacijom taster *Alt+Tab* omogućava se šetanje između otvorenih ekrana, kao i povratak na osnovni ekran, što je od koristi kada operater želi da otvori više ekrana i da istovremeno prati događanja u više objekata.

U sistemu nadzora i upravljanja pogona za toplo cinkovanje obuhvaćeni su sledeći objekti: trafo stanica, dizel agregat, gorionici, cink kupatilo, kade, ventilacija, prečišćavanje otpadnih voda, sistem za gašenje požara (sprinkler), razvodni ormari, zatim priključnice, spoljnje, unutrašnje i sigurnosno osvetljenje i dr. Konfiguracija SCADA sistema je koncipirana na osnovu zahteva koji proistekli iz tehničkog opisa pogona.

7. ZAKLJUČAK

U radu je prikazana konfiguracija pogona za toplo cinkovanje i nadzorno – upravljački sistem pogona. Upravljačka jedinica je PLC. Na SCADA PC računaru prate se veličine, koje su karakteristične za proces toplog cinkovanja. Nadgledaju se i regulišu temperature u cink kupatilu i kadama u kojima se vrši tretman čeličnih proizvoda pre i posle postupka toplog cinkovanja. Vršiti se monitoring i regulišu rad tuševa za ispiranje kao i opšte ventilacije u pogonu i lokalne ventilacije prostora u okolini pojedinih kada. Nadzire se i prati i sistem za neutralizaciju otpadnih

voda. Ugrađena merna i regulaciona tehnika renomiranih proizvođača poput Endress&Hauser – a i Siemens – a obezbeđuju visok nivo sigurnosti i pouzdanosti u radu pogona pri relativno teškim i specifičnim uslovima. Operator ima na raspolaganju širok repertoar dinamičkih grafičkih ekrana, koji daju realnu sliku o procesu toplog cinkovanja, sa tekućim vrednostima karakterističnih veličina i parametara, sa stanjem opreme uz interpretaciju alarma koji se javljaju usled prekoračenja zadatih vrednosti ili dostizanja kritičnih nivoa. Ovo omogućuje pravovremene intervencije u slučaju potrebe i smanjuje vreme zastoja. Svi zahvati od strane operatera se dokumentuju što doprinosi boljoj organizaciji i efikasnosti u radu. Bogat arhiv i odgovarajuća interpretacija podataka karakterističnih za sam proces cinkovanja, obezbeđuju tehnolozima neophodne informacije o toku procesa i olakšavaju im primenu boljih tehnoloških rešenja. Omogućeno je generisanje i štampanje smenskih, dnevnih, sedmičnih i mesečnih izveštaja sa odgovarajućim parametrima i statističkim podacima.

8. LITERATURA

- [1] Pranić, *Glavni projekat tehnologije pogona za cinkovanje, u sklopu SZP „Zavarivač“, Vranje, Čuprija, 2003.*
- [2] Stankov S., *Glavni projekat električnih instalacija i sistema automatskog upravljanja pogonom za cinkovanje, u sklopu SZP „Zavarivač“, Vranje, Služba projektovanja u Nišu, 2003.*
- [3] <http://www. The Engineers and Architects' Guide to Hot Dip Galvanizing>
- [4] <http://www. The Engineers & Architects' Guide to Nuts and Bolts>
- [5] Stankov S., Ičić Z., Nikolić S., *Uređaj za katodnu zaštitu postrojenja od korozije, Dvadeset treći međunarodni kongres o procesnoj industriji PROCESING 2010, rad sa red. br. 18 u Zborniku, Poglavlje III – Projektovanje, izgradnja, eksploatacija i održavanje procesnih postrojenja, Tara, 2 – 4 juni 2010.*



THE APPLICATION A PHOTOVOLTAIC PANELS AT WATER TANKS

PRIMENA FOTONAPONSKIH PANELA KOD REZERVOARA ZA VODU

Stanko Stankov¹

¹*University of Niš, Faculty of Electronic Engineering, Department of Automatic Control,
Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Serbia*

¹*Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Katedra za automatiku,
Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija
email: stanko.stankov@elfak.ni.ac.rs*

Abstract

The paper describes the configuration of the system for acquisition data on water levels in the tank and sending this information to the pumping station and dispatch center. In rural areas, where electricity is not available, power systems based on photovoltaic panels are suitable, as well as alternative sources. Measuring the water level is done discreetly (by detection) and continuously, using the contact level meters. Data about level are introduced into the telemetry module, which is connected to the digital radio device, or GPRS module. We apply the technique of three point weight comparison for determining the optimum operating point of photovoltaic panels.

The measurement system for data acquisition, monitoring and control was developed at the Faculty of Electronics in Niš and applied in the water supply system JKP "Naissus" Niš.

Key words: level measurement, tank, photovoltaic panel, digital radio, GPRS/GSM

Izvod

U radu je opisana konfiguracija sistema za prikupljanje podataka o nivoima vode u rezervoaru i slanje tih podataka do pumpne stanice i dispečerskog centra. U ruralnim područjima, gde nije dostupna električna energija, pogodni su sistemi za napajanje na bazi fotonaponskih panela, kao alternativnih izvora. Merenje nivoa vode vrši se diskretno (detekcijom) preko kontaktnog merača nivoa i kontinualno. Podaci o nivou se uvode u telemetrijski modul, koji je povezan sa digitalnim radio uređajem ili GPRS modulom. Primenjena je tehnika three point weight comparison za određivanje optimalne radne tačke fotonaponskog panela.

Sistem za merenje, akviziciju, nadzor i upravljanje razvijen je na Elektronskom fakultetu u Nišu i primenjen u vodovodnom sistemu JKP "Naissus" Niš.

Ključne reči: merenje nivoa, rezervoar, fotonaponski panel, digitalni radio, GPRS/GSM

1. UVOD

U vodovodnim sistemima postoji problem prikupljanja podataka sa rezervoara koji se nalaze u udaljenim područjima, gde ne postoji električna energija. I u slučajevima kada se kabl položi od pumpne stanice do rezervoara javlja se problem, jer često usled konfiguracije terena i pomeranja tla dolazi do kidanja kablova. U novije vreme, kao rešenje za ove probleme nametnuli su se fotonaponski paneli kao izvori električne energije. Prenos podataka vrši se bežičnim putem. Za akviziciju primenjuju se telemetrijski moduli, sa određenim brojem digitalnih i analognih ulaza i izlaza, koji zahvataju malu potrošnju električne energije. Nalaze se u stand by stanju i

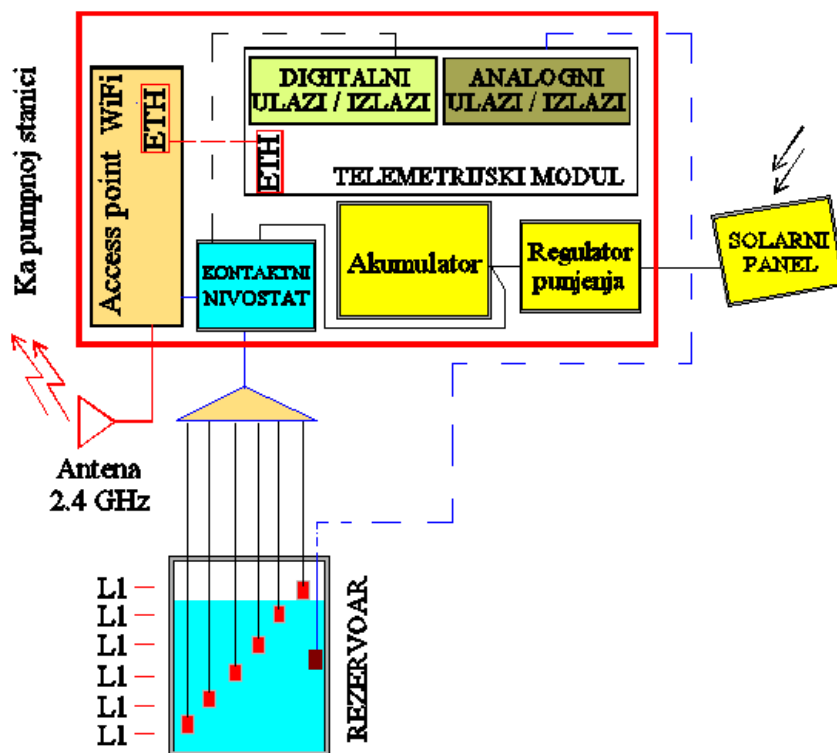
aktiviraju se na poziv upravljačke jedinice (najčešće PLC - programmable logic controller) koja je instalirana u pumpnoj stanici, ili pak aktivira ih neki alarmni događaj (najčešće dostizanje kritičnih nivoa vode u rezervoaru – donji granični (sigurnosni) nivo i gornji sigurnosni nivo). Podaci se preko digitalnih radio uređaja ili putem GPRS/GSM (*Global System for Mobile Communications/General Packet Radio Service*) mreže prenose do pumpne stanice i/ili dispečerskog centra.

2. KONFIGURACIJA I FUNKCIONISANJE SISTEMA ZA AKVIZICIJU PODATAKA

U sastavu ovog sistema, za akviziciju i prenos podataka, čija je blok šema prikazana na *sl. 1.*, nalaze se sledeći elementi: fotonaponski panel, solarni kontroler – punjač, akumulator, telemetrijski modul (TM), detektor nivoa u rezervoaru - Water Level Detector, detektor stanja akumulatora (napona) i rada foto-naponskog panela, watchdog tajmer-kontroler uključenja TM, WiFi Access Point.

► Solarni kontroler punjač

Namena ove komponente je da puni akumulator po *V-I* karakteristici iz solarnog fotonaponskog panela, i kontroliše napon akumulatora pri praznjenju sa zaštitom od dubokog praznjenja.



Sl. 1. Blok šema sistema za akviziciju podataka sa udaljenog rezervoara vode

► Akumulator

Ima funkciju skladištenja električne energije, nominalnog napona 12V (24V) i kapaciteta obično 18Ah.

► Telemetrijski modul (TM)

Ovaj modul (hardverska realizacija data na *sl. 10.*) pihvata digitalne signale (diskretni nivoi vode u rezervoaru) i jedan analogni signal (za kontinualno merenje nivoa vode) i upravlja digitalnim izlazima. Putem *ethernet* komunikacionog kanala preko WiFi AP-a komunicira sa upravljačkom jedinicom (obično PLC – om) u pumpnoj stanici i prosleđuje podatke o nivou vode u rezervoaru, stanju akumulatora i statusu ulaznih vrata na objektu rezervoara (otvorena/zatvorena). Signali se vode na odgovarajuće digitalne ulaze:

- DI-2 nivo napona akumulatora, DI-2=1 ako $V_{aku} > 11.3V$
- DI-3 nivo napona akumulatora, DI-3=1 ako $V_{aku} > 11.8V$
- DI-4 nivo napona akumulatora, DI-4=1 ako $V_{aku} > 12.4V$
- DI-5 prisutnost foto nap. panela, DI-5=1 ako $V_{fp} > 8V$
- DI-6 status ulaznih vrata objekta, DI-6=1 ako su vrata objekta zatvorena
- DI-9 nivo vode 1, (minimalni) DI-9=1 ako je postignut nivo L6
- DI-10 nivo vode 2, DI-10=1 ako je nivo vode postignut nivo L5
- DI-11 nivo vode 3, DI-11=1 ako je nivo vode postignut nivo L4
- DI-12 nivo vode 4, DI-12=1 ako je nivo vode postignut nivo L3
- DI-13 nivo vode 5, DI-13=1 ako je nivo vode postignut nivo L2
- DI-14 nivo vode 6, DI-14=1 ako je nivo vode postignut nivo L1



Sl. 10. Unutrašnji izgled ormara kod rezervoara

Preko digitalnih izlaza telemetriskog modula daju se komande sistemu na sledeći način:

- DO-8=1 auto-isključenje po završenoj komunikaciji sa pumpnom stanicom
- DO-9=1 uključivanje WiFi AP
- DO-10=1 uključenje detektora nivoa u rezervoaru i detektora stanja akumulatora (napona) i rada foto-naponskog panela

► **Detektor nivoa u rezervoaru - Water Level Detector**

Na osnovu sonde potopljenih u rezervoar, detektuje diskretne novoe vode. Postoje 6 sonde za merenje i 1 referentna sonda koja se postavlja na samo dno rezervoara. Na referentnu sondu je doveden jednosmerni napon. Kada je neka od mernih sonde potopljena, kroz vodu protekne struja ~1-5mA, koju detektuje elektronika nivometra i tada se odgovarajući izlaz nivometra aktivira. Aktivno stanje izlaza je definisano kao napon od 12V. Neaktivno stanje detektora je definisano kao napon 0V. Kontinualni nivo se detektuje pomoću merača koji na svom izlazu daje strujni signal 4÷20 mA. Ovaj signal se vodi na analogni ulaz telemetrijskog modula.

► **Detektor stanja akumulatora (napona) i rada foto-naponskog panela**

Uloga ove komponente je da detektuje napon akumulatora u 3 diskretna novoa. Kada je napon akumulatora veći od praga detektovanja, odgovarajući izlaz detektora je aktiviran. Postavljeni pragovi su 11.3V, 11.8V, 12.4V. Pored detekcije stanja akumulatora, ima ulogu i da detktuje postojanje foto-naponskog panela. Ukoliko postoji foto-naponski panel i ukoliko je osvetljen dnevnim svetlošću, odgovarajuću izlaz detektora je aktiviran. Aktivno stanje izlaza je definisano kao napon od 12V. Neaktivno stanje detektora je definisano kao napon 0V.

► **Watchdog tajmer-kontroler uključenja TM**

Kako je potrošnja sistema na poziciji rezervoara kritična zbog nemogućnosti napajanja iz gradske niskonaponske mreže i ograničenog napajanja iz fotopanela u toku zimskog perioda, izvršena je optimizacija rada kako bi se minimizirala potrošnja sistema. Ovu ulogu ima kontroler uključenja telemetrijskog modula. Sopstvena potrošnja ove komponente u *sleep* režimu je manja od 200uA. Tokom *sleep* režima tajmer kontrolera odbrojava 15 min, nakon čega kontroler prelazi u aktivni režim i kontaktom relea aktivira napajanje TM. Kada TM modul završi predviđeni ciklus, izlazom DO-8 signalizira kontroleru da ponovo pređe u *sleep* režim. Ukoliko TM ne signalizira DO-8 izlazom da je završio sa radom, posle 3min kontroler automatski prelazi u *sleep* mod.

► **WiFi Acess Point**

Uloga ove komponente je da ostvari link sa AP-om u pumpnoj stanici. Po ostvarivanju linka TM na upit od strane upravljačke jedinice koja je instalirana u pumpnoj stanici, prosledi podatke o stanjima na svojim ulazima i izlazima.

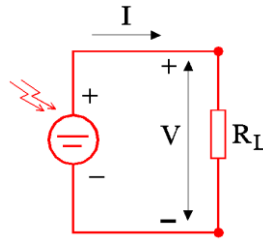
► **Funkcionisanje sistema u objektu rezervoara**

Princip rada je sledeći: Ako je kontroler uključenja TM u *sleep* režimu, po isteku 15 min aktivira se i uključuje napajanje TM, koji izlazom DO-10 aktivira rad detektora nivoa tečnosti u rezervoaru i detektora stanja akumulatora i fotonaponskog panela. Aktivirani detektori svojim izlazima pobuđuju odgovarjuće ulaze TM modula. Ovaj modul po očitavanju stanja na svojim ulazima, aktivira izlazom DO-9 napajanje WiFi AP-a. AP po ostvarivanju linka sa AP u pumpnoj stanici, prebacuje podatke iz TM u upravljačku jedinicu pumpne stanice. Po završetku prebacivanja podataka TM izlazom DO-8 signalizira kontroleru da pređe u *sleep* mod. Ovim je ciklus završen. I u slučaju otvaranja vrata objekta rezervoara, kontroler uključenja TM modula, automatski izlazi iz *sleep* režima i počinje aktivni ciklus opisan iznad.

Značajno za ovaj sistem je što TM aktivira AP samo u slučaju da se stanje ulaza razlikuje u odnosu na prethodni ciklus, što doprinosi uštedi energije.

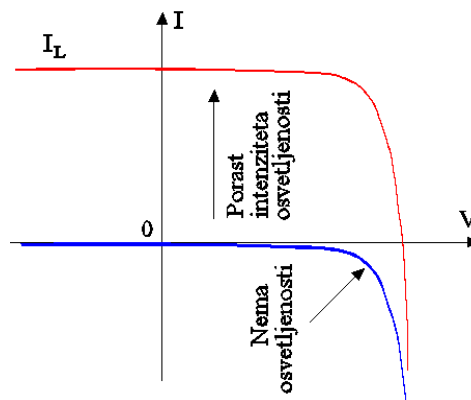
3. KARAKTERISTIKE FOTONAPONSKOG PANELA

Fotonaponski panel je sastavljen od većeg broja foto ćelija.



Sl. 2. Električna šema foto ćelije

Električna šema foto ćelije data je na sl. 2., a strujno – naponska karakteristika na sl.3. Pod dejstvom svetlosti generiše se struja I , čija je vrednost data jednačinom (1).



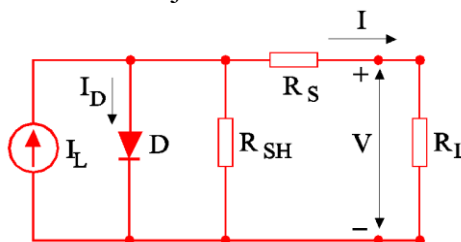
Sl. 3. Strujno – naponska karakteristika foto ćelije

$$I = I_L - I_d = I_L - I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (1)$$

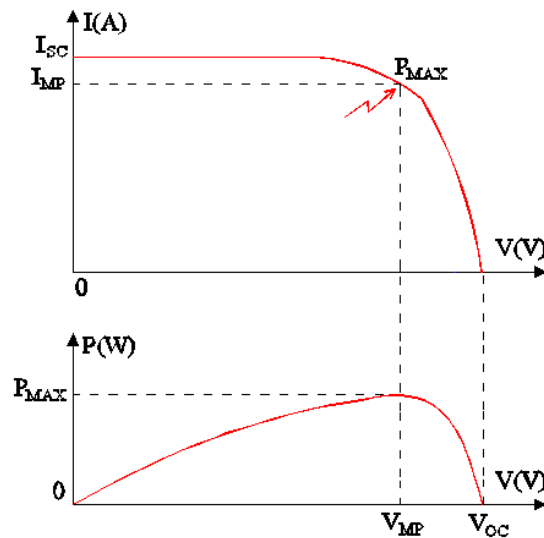
gde je I_0 struja zasićenja diode, $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ je elementarno naelektrisanje, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$ je

Boltzman–ova konstanta, $T[\text{K}]$ je temperatura solarne ćelije, V je napon ćelije.

Na sl. 4. data je ekvivalentna šema foto ćelije.



Sl. 4. Ekvivalentna šema foto ćelije



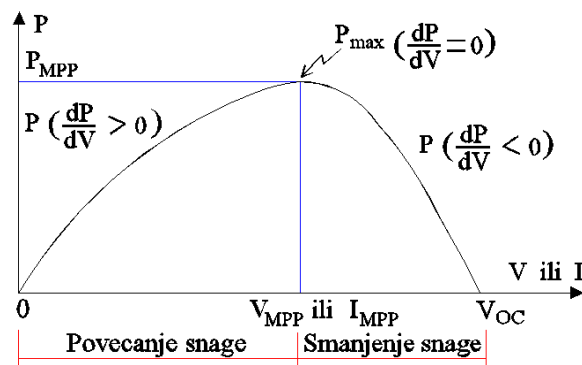
Sl. 5. Dijagram maksimalne snage

Na osnovu ekvivalentne šeme može se napisati jednačina (2) u kojoj je data vrednost struje FN ćelije.

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) = I_L - I_0 \left(e^{\frac{q(V + IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_{SH}} \quad (2)$$

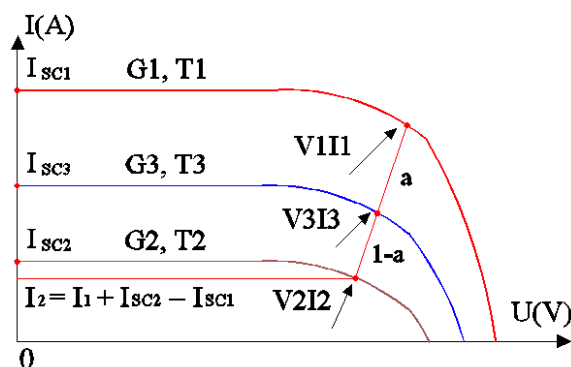
Ovde je n faktor idealne diode.

Jedna od karakteristika foto ćelije je struja kratkog spoja I_{SC} . Ona protekne kada je impedansa u kolu vrlo mala (kratak spoj kola), napon teži nuli, a struja teži maksimalnoj vrednosti (to je najveća jačina struje koju može da proizvede dioda pod uticajem svetlosti $I_{SC} = I_L = I_{MAX}$).



Sl. 6. $P - V(I)$ karakteristika fotonaponskog panela

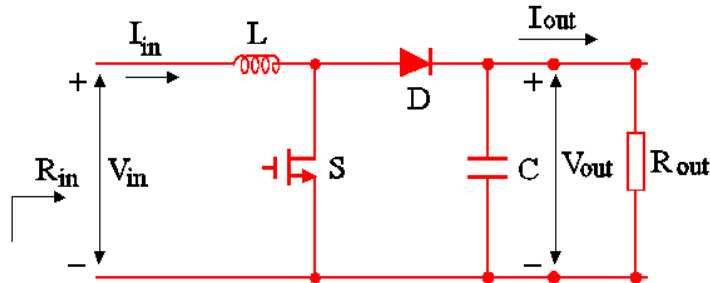
Druga karakteristika je napon praznog hoda V_{OC} . U idealnom slučaju je $V_{OC} = V_{MAX}$ (sl. 6.). Na sl.7. je data karakteristika struja – napon u zavisnosti od nivoa osvetljenosti ($G1, G2, G3$) i od temperature ($T1, T2, T3$).



Sl. 7. Uticaj osvetljenosti i temperature na $I - V$ karakteristiku fotonaponskog panela

3.1. MAXIMUM POWER POINT TRACKING

Na sl. 8. Je data šema boost pretvarača (podizača napona). Naime, izlaz fotonaponskog panela se ne može direktno priključiti na potrošač, pogotovo što najveći broj potrošača zahteva naizmeničnu struju. Iz tih razloga najpre se primenjuje DC – DC pretvarač, čiji se izlaz povezuje sa ulazom odgovarajućeg invertora u cilju dobijanja naizmeničnog napona.



Sl. 8. Šema boost konvertora

Odnos izlaznog i ulaznog napona boost konvertora dat je jednačinom (3).

$$\frac{V_{out}}{V_{in}} = \frac{1}{1 - D} \quad (3)$$

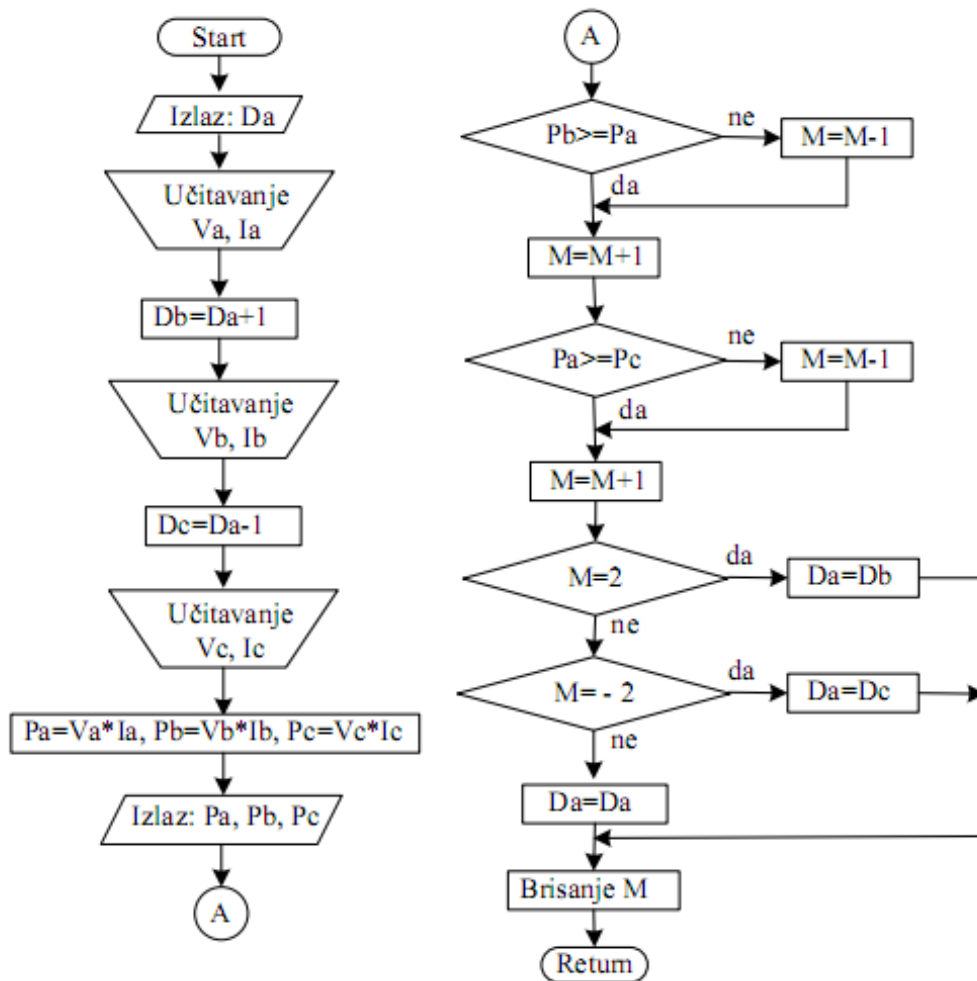
Jedan od najznačajnijih parametara FN sistema je MPP – *Maximum power point* (tačka maksimalne snage). Postoji nekoliko načina za praćenje (tracking) ove tačke, koji se razlikuju po složenosti, ceni, efikasnosti, hardverskoj realizaciji, brzini i td. Razvijen je relativno veliki broj metoda za određivanje MPP, tako da se teško može reći koja je najbolja za određeni FN modul.

Postavlja se problem određivanja napona V_{MPP} ili struje I_{MPP} (karakteristika prikazana na sl. 6.), kod kojih FN oblast ima maksimalnu snagu, na datoj temperaturi i pri datom zračenju. U slučaju zasenčenja FN panela moguća je pojava lokalnih maksimuma. Ovde je primenjena *three-point weight comparison P&Q* metoda (dijagram toka prikazan na sl. 9.). Za algoritam *three-point weight comparison* je karakteristična periodična promena napona fotonaponskog panela. Stalno se upoređuje izlazna snaga panela u tri tačke na V – P krivoj. To su tačke A – radna tačka struje (current operation point), tačka B – promena u odnosu na tačku A i tačka C – promena u odnosu na tačku A u suprotnom smeru. Na blok dijagramu D označava faktor ispune DC – DC konvertora. Izlazna struja je određena jednačinom (4).

$$I_{out} = I_{in}(1 - D) \quad (4)$$

Veza ulazne i izlazne otpornost kola data je jednačinom (5) iz koje se vidi da pri opterećenju čija je otpornost (R_{out}) konstantna, ulazna otpornost konvertora (što je u suštini izlazna otpornost fotonaponskog panela) može se kontrolisati pomoću faktora ispune D konvertora.

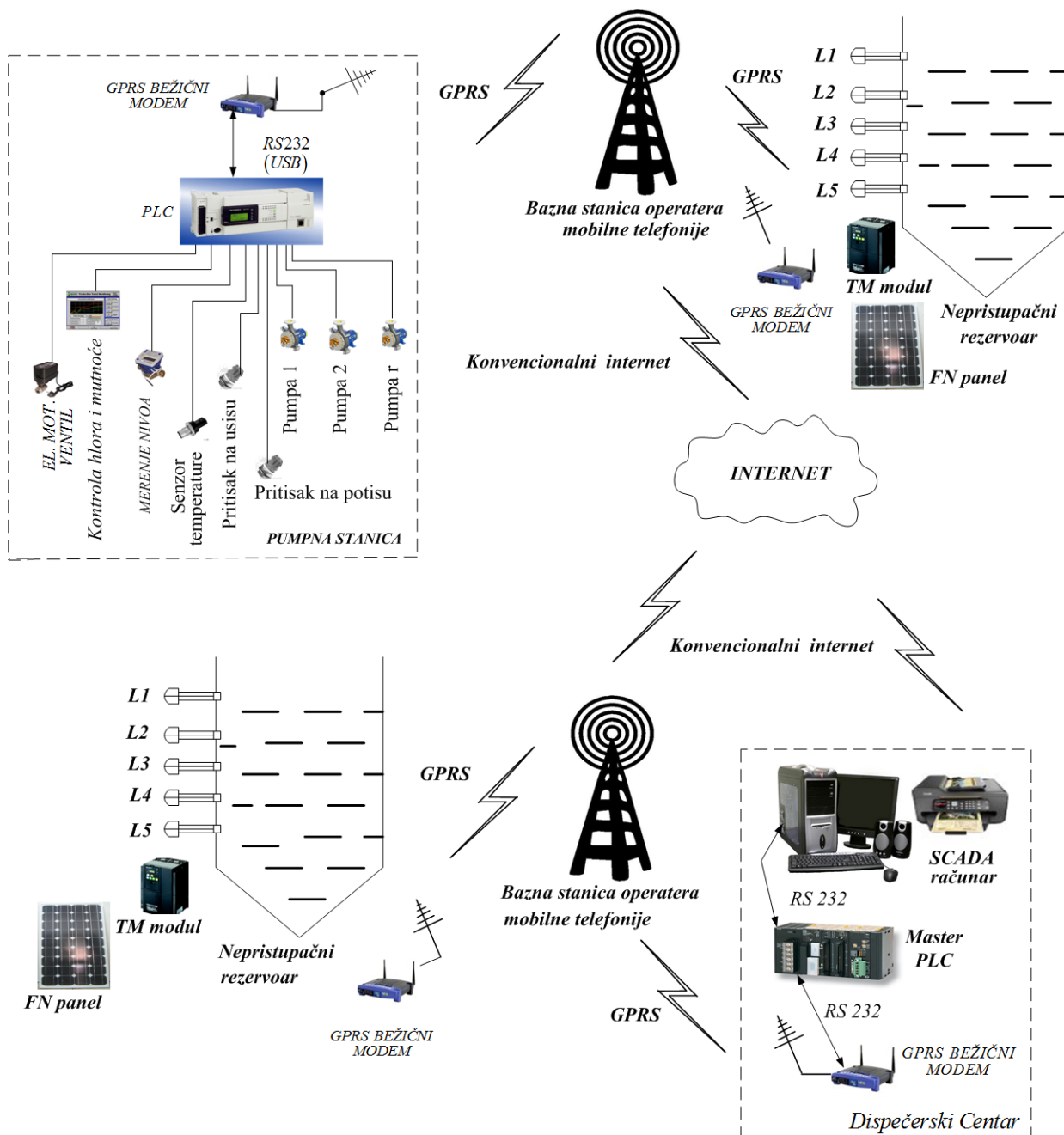
$$R_{in} = \frac{V_{in}}{I_{in}} = \frac{V_{out}}{I_{out}}(1 - D)^2 = R_{out}(1 - D)^2 \quad (5)$$



Sl. 9. Algoritam za praćenje MPP

3. PRENOS PODATAKA

Veza između udaljenog rezervoara i pumpne stanice i/ili dispečerskog centra se zasniva na bežičnom prenosu podataka korišćenjem mreže operatera mobilne telefonije. Podaci prikupljeni sa merača nivoa transformišu se u format specifičan za odgovarajući Web servis i šalju putem GSM/GPRS Internet komunikacije. Za GPRS Internet komunikaciju se koristi GPRS modem koji podatke šalje do bazne stanice operatera mobilne telefonije. Od bazne stanice do Web servera koristi se konvencionalna Internet komunikacija. Vezu bazne stanice i Internet mreže obezbeđuje operater mobilne telefonije. U cilju prikupljanja i arhiviranja podataka, u dispečerskom centru je instaliran Web server sa statičkom IP (Internet Protocol address) adresom, na kome su instalirani odgovarajući servisi.



Sl. 10. Prenos informacija preko GPRS-a

Ukoliko se podaci šalju u određenim vremenskim intervalima (npr. 5-10 min.) obezbeđuje se baferovanje podataka na strani servera. Bafer omogućuje da se podaci koji su poslednji pristigli prikazuju u real-time režimu bez dodatnog zakašnjenja koje unosi arhiviranje u bazi podataka. Po pristizanju zahteva odgovarajućem Web servisu za prijem podataka sa određenog rezervoara, komunikacija se dodeljuje odgovarajućoj niti koja vodi računa o baferovanju i arhiviranju podataka. Sistem za upravljanje bazom podataka kontroliše konkurentnost upisa u bazu podataka. Usled korišćenja infrastrukture operatera mobilne telefonije, potrebno je obezbediti prolaznost podataka.

4. ZAKLJUČAK

Primena solarnih panela i savremenih telemetrijskih modula, koji su mali potrošači električne energije, rešava problem akvizicije podataka sa udaljenih rezervoara za vodu, koji su van dometa niskonaponske električne mreže. Do ovih objekata je necelishodno voditi konvencionalno električno napajanje. Prenos podataka do lokalne pumpne stanice i dispečerskog centra obavlja se bežičnim putem, korišćenjem GSM mreže ili digitalnih radio uređaja. Praćenje tačke maksimalne snage solarnog panela vrši se primenom metode *three-point weight comparison*, koja daje zadovoljavajuće rezultate u aplikacijama poput prethodno opisane.

5. LITERATURA

- [1] Yan Hong Lim and D. C. Hamill, *Maximum Power Point Tracking for Photovoltaic Arrays* (Surrey Space Centre, University of Surrey, Guildford, Surrey, GU2 5HX, United Kingdom), IEE 2000, Electronics Letters Online No: 20000730, 2000.
- [2] M. Salhi, R. El – Bachtiri, *Maximum Power Point Tracking Controller for PV Systems using a PI Regulator with Boost DC/DC Converter*, Faculty of Science Dhar – El – Mehraz, Fes, Marocco, ICGST–ACSE Journal, ISSN 1687–4811, Volume 8, Issue III, 2009.
- [3] Masafumi Miyatake¹, Mummadi Veerachary², Nobuhiko Fujii¹, Fuhito Toriumi¹, Nabil A. Ahmed¹, *Multidimensional Maximum Power Point Tracking Control for Converters Connected to Photovoltaic Arrays with Particle Swarm Optimization Technique*, ¹Sophia University, ²Indian Institute of Technology Delphi.
- [4] Toshihiko Noguchi, Hiroyuki Matsumoto, *Max. power point tracking method of fotovltaic using only single current sensor*, Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Japan, EPE Toulouse, 2003.
- [5] Chen – Chi Chu, Chieh – Li Chen, *Robust maximum power point tracking method for photovoltaic cells: A sliding mode control approach*, Aerospace Engineering and Mechanics, University of Minnesota, Mineapolis, USA, Solar Energy XXX, 2009.
- [6] M. S. Ait Cheikh, C. Larbes, G. F. Tchoketch Kebir and A. Zerguerras, *Maximum power point tracking ussing a fuzzy logic control cheme*, Departement d'Electronique Nationale Polytechnique, 16200 Alger, Algerie, Revue des Energies Renouvelables Vol. 10 No 3 387 – 395, 2007.
- [7] Trishan ESRAM, Student Member, IEEE, Jonathan W. Kimball, Senior Member, IEEE, Philip T. Krein, Fellow, IEEE, Patrick L. Chapman, Senior Member IEEE, and Pallab Midya, Senior Member, IEEE, *Dynamic Maximum Power Point Tracking of Photovoltaic Arrays Using Ripple Corelation Control*, IEEE Transactions on Power Electronics, Vol. 21., No 5, September 2006.
- [8] Sanja Bogdanović-Dinić, Nataša Veljković, Leonid Stoimenov, Elektronski fakultet, Niš: Web Notification Servis GinisSense Arhitekture, XVI Konferencija YU INFO, Kopaonik 03. 03. – 06. 03. 2010.
- [9] Stanko Stankov, Zoran Ičić: "Prenos podataka u sistemima za nadzor i upravljanje toplotnim postrojenjima", 41 međunarodni Kongres o grejanju, hlađenju i klimatizaciji, ISBN: 978-86-81505-55-7 (SMEITS), str. 269 – 279, Beograd, 1 – 3 decembar, 2010.
- [10] S. Stankov, *Glavni projekat Centralnog sistema za nadzor i upravljanje vodovodnim sistemom "Naissus"*, Elektronski fakultet u Nišu, 2009.



FACTORS INFLUENCING QUALITY AND CONSUMPTION OF ANODES IN ALUMINUM PRODUCTION

FAKTORI KOJI UTIČU NA KVALITET I POTROŠNJU ANODA U PROIZVODNJI ALUMINIJUMA

Sandra Bukumira¹, Mira Vukčević², Dragoljub Blečić²

¹*KAP-Anodes production, Podgorica*

²*Faculty of Metallurgy and Technology, University of Montenegro, Podgorica*

¹*KAP-Fabrika anoda, Podgorica*

²*Metallurško-tehnološki fakultet, Univerzitet crne Gore, Podgorica*

mirav@ac.me; dragob@ac.me;

Abstract

Performances and quality of anodes in aluminum production depend of the anodes' properties and cell operational parameters. In spite the fact that anodes are exposed to the variable cell working conditions, it is their quality that influence the whole process of electrolysis. Consistent and good quality anodes could be produced if the influence of raw materials and working conditions are quantified by standardized tests. The objective of the testing is, not only to improve anodes' quality, but overall optimization of the process. The parameters for the anodes' quality control were: characteristics of raw materials, anodes' production parameters as well as heating conditions, anodes' characterization as well as their performances in cell working conditions.

Anodes of good quality could be obtained by taking into account the necessity of the other operational activities like: effective cleaning of the residue, adjusting of the mixing and cooling unit, good parameters and performances of the shaping machine, proper heating conditions. Anodes characterization imposes the significance of the operational parameters' influence: percentage of binder (resin), portion ratio of the "green" mass fractions, quality of the "green" mass raw materials, as well as the heating conditions. These parameters were recognized as the influencing factors on the anodes' quality and its consumption during the electrolysis.

Key words: anodes, anode residue, dry mixture, heating of anode mass, density of anode mass.

Izvod

Ponašanje i kvalitet anoda u ćelijama za elektrolizu aluminijuma zavise od osobina same anode i parametara rada ćelije. Iako su anode izložene varijabilnim uslovima koji zavise od uslova rada ćelije, kvalitet anoda utiče na čitav proces elektrolize. Anode konzistentnog i dobrog kvaliteta se mogu proizvoditi ukoliko su uticaji sirovina i proizvodnih parametara na kvalitet kvantificirani rutinskim testovima. Smisao testova se ogleda, ne samo u poboljšanju kvaliteta, već i u optimizaciji cjelokupnog procesa. Kvalitet anoda je praćen preko nekoliko parametara, među kojima: karakteristika polaznih sirovina, parametara proizvodnje sirovih i

pečenih anoda, ispitivanja kvaliteta izvađenih uzoraka i ponašanja proizvedenih anoda u elektrolitičkim ćelijama.

Anode dobrog kvaliteta mogu se dobiti koristeći tipične sirovine, imajući, između ostalog, u vidu da je potrebno: efikasno čišćenje ostatka, podešavanje jedinice za miješanje i hlađenje, dobra mašina formiranja, dobar odabir parametara u toku procesa pečenja anoda. Karakterizacija dobijenih anoda omogućava procjenu uticaja radnih parametara kao što su: procenat dodate smole, odnos frakcija koje ulaze u sastav suve mase za pripremu anoda, kvalitet sirovina koje ulaze u sastav suve mase kao i uslova pečenja anode kao parametara procesa koji se u toku proizvodnje podešavaju, a koji, na direktan ili indirektan način, mogu uticati na kvalitet anoda i njeno ponašanje u ćeliji.

Ključne riječi: anode, anodni ostaci, suva mješavina, pečenje anoda, gustina anodne mase

Uvod

Aluminijum se dobija elektrolizom Al_2O_3 (glinice) u rastopu elektrolita (kriolita i aluminijum fluorida). Anode u elektrolitičkom dobijanju aluminijuma su ugljeni kompaktni blokovi, koji, u Hall- Heroult ćelijama, služe kao provodnik elektriciteta.

Osnovne postavke važnosti anoda u tom sistemu se očitavaju u tome da:

- kvalitet anoda ima kompleksan uticaj na troškove proizvodnje Al,
- sirovine u velikoj mjeri utiču na kvalitet anoda,
- proces same proizvodnje anoda je odgovoran za dobijanje kvalitetnih anoda optimalnih osobina, koje ispunjavaju sve zahtjeve elektrolize.

U poređenju sa faktorima koji utiču na proizvodnju aluminijuma, anode su ona komponenta koja ima najkompleksniji uticaj. Slab kvalitet anoda, prouzrokovao neodgovarajućim sirovinama ili problemima u samom procesu proizvodnje anoda, može prouzrokovati povećanje operativnih troškova anoda/t Al na preko 30%. Ovo, opet, ima velikog uticaja na krajnju (povećanu) cijenu dobijenog aluminijuma. Tako, na primjer, u proizvodnoj cijeni koštanja aluminijuma, cijena anoda je 200\$/tAl, ali se, usljed poremećaja kao što je pojava ugljene prašine u kupki, gubici povećavaju i do 100\$/tAl. Ovo je povezano sa padom iskorišćenja struje (više od 3%), većom potrošnjom energije, povećanom cijenom radne snage, kraćim vremenom rada ćelije i, naravno, većom potrošnjom anoda. U idealnom slučaju, kvalitet polaznih sirovina i parametri procesa proizvodnje mogli bi se održavati konstantnim, što bi rezultiralo konstantnim kvalitetom proizvoda.

Cilj ovog rada je da se proizvedu anode dobrog kvaliteta i optimalnih osobina za serijsku proizvodnju, sa boljom iskorišćenošću i dužim vijekom trajanja u ćelijama (29 dana), a da to u krajnjem ne utiče na kvalitet dobijenog aluminijuma i na povećanje operativnih troškova.

Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio rada rađen je u Fabrici anoda, u pogonu Zalivanja anoda, kao i u pogonu Elektrolize KAP-a u Podgorici.

Kvalitet anoda se izražava preko niza parametara kao što su: masa, visina, prividna gustina, otpornost na pritisak i savitljivost, vazdušna propustljivost, sadržaj pepela, sadržaj nečistoća, CO_2 i O_2 reaktivnost itd. Parametri koji su ispitivani, a to su sastav i kvalitet polaznih sirovina u suvoj masi, kao i karakteristike procesa pečenja anoda su oni od kojih, u najvećem, zavisi kvalitet anoda (određivan pomoću mjerljivih indikatora) i njihovo ponašanje u ćelijama za elektrolizu. U skladu s tim, eksperimentalni dio rada, za koji je korišćena probna serija anoda, (315 komada) van redovnog proizvodnog procesa, je obuhvatio:

- Određivanje granulometrijskog sastava frakcija i vlažnosti frakcija koje učestvuju u sastavu suve (polazne) mase probnih anoda. Pored toga, određivana je i vrijednost mase, visine i prividne gustine dobijenih sirovih anoda,
- Usvajanje adekvatne recepture za formiranje suve mase,
- Praćenje procesa pečenja anoda preko ostvarenih vrijednosti temperatura gasa, završne temperature pečenja i podpritiska u peći,
- Uzorkovanje anoda i ispitivanje mehaničkih osobina (otpornost na pritisak i savitljivost) vazdušne propustljivosti, prividne gustine, reaktivnosti, sadržaja pepela, kao i sadržaja nečistoća u uzorcima,

- Mjerenje visine, dužine i širine anodnog ostatka (kod anoda koje su izdržale ciklus 29 dana u ćelijama), kao i mjerenje visine anodnog ostatka ispod čepa.

U odnosu na tekuću proizvodnju i parametre proizvodnje, kod probnih anoda izmjene su izvršene :

-U količinama polaznih sirovina, koksa 10780kg/h (11200kg/h) i pečenog ostatka 3220 kg/h (2800kg/h),

-Nešto manjim temperaturama Bertramsa 280°C-290°C(287°C-292°C) ,

-Nešto manjim dozvoljenim opterećenjima na mješalicama za F₁₀ max 130 KW(135KW), dok je za F₁₁ max 120 KW (130KW).

Zadati parametri proizvodnje probnih anoda prikazani su u Tabeli 1.

Tabela1. Šema tehnološkog lista probne proizvodnje sirovih anoda

Probne anode					
1.1.Priprema suve mase			1.2. Receptura suve mase		
			Krupna fr.	Vaga F ₅	% 30
Koks:	Vaga C ₁	10.780kg/h (77%)	Srednja fr.	Vaga F ₄	% 36
Pečeni ostatak:	Vaga C ₂	3.220kg/h (23%)	Fina fr.	Vaga F ₆	% 34
			Sirovi ost.	Vaga F ₀	% 0
Ukupno: 14.000kg/h			Ukupno:		% 100
2.Proizvodnja sirove mase protok 14t/h					
3.Radni parametric pužnog predgrijača F9					
Temperatura F9			160/170°C	Broj obrt. puža 3.60-3.98 ob/min	
Temperatura Bertramsa			280/290°C	Popunj.sipke F ₈ -1/3 njene visine	
4.Radni parametri mješalice F10					
Opterećenje		Max 130 KW			
Broj obrtaja		32-36 ob/min (u zavisnosti od KW)			
5.Radni parametri mješalice F11					
Opterećenje:		Max 120 KW			
Broj obrtaja		32-36 ob/min (u zavisnosti od KW)			
6.Brzina trake M1			7.Vrijeme vibriranja anode		
28-29Hz			50sek		
8.Visina anode		9.Težina anode		10.Temperatura anode	
540-545mm		708-715kg		Max 150°C	
11.Sadržaj smole od 14-15%					
12.Radni parametri D linije					
12.1 Protok kugla mlina 5.5t/h					
12.2 Položaj klapni na D liniji					
Mjerno mjesto:		Zadata otvorenost:			
Ventilator		5			
Račva		6			
Ulaz u mlin D ₃		7			
Kosa cijev		11			
Filter H ₂₀		5			
13.Lotni broj:		33		Koks:	CII-USA (Venko)
				Smola:	Lukovac

Prije početka proizvodnje, i u toku same proizvodnje, izvršeno je uzorkovanje sirovina svih frakcija. Kao osnovne sirovine su korišćeni koks CII-USA(Venko) i smola Lukovac.

Rezultati i diskusija

Prikaz dobijenih granulometrija datih frakcija, koje učestvuju u sastavu suve mase, se može vidjeti u Tabeli 2. Upoređivanjem zadatih, sa ostvarenim vrijednostima, u izdvojenim uzorcima, može se reći da su one u okviru traženih što se naročito vidi po rezultatima krupne frakcije (31,15%, u odnosu na 30%), i fine frakcije(34,58%, u odnosu na 34%).

Tabela 2. Sumarne vrijednosti granulacija suve frakcije

Granulometrija suvih frakcija linije D6+C10+F0 (%)											
Frakcija	>16mm	>12,5mm	>6,3mm	>3,15mm	>1,60mm	>0,8mm	>0,4mm	>0,25mm	>0,16mm	>0,08mm	<0,08mm
Fina						0,20	0,40	1,20	5,35	33,30	59,55
Srednja				4,75	27,15	30,85	24,05	9,10	4,10		
Sirov.ost.											
Krupna	0,00	0,98	57,65	36,95	4,43						
Receptura zad.			30%			36%	0%			34%	
Stvarna za:			30,38%			34,75%	0%			34,86%	
Fina						0,10	0,30	1,10	7,65	30,60	60,25
Srednja				3,50	32,20	37,80	16,60	6,40	3,50		
Sirov.ost.											
Krupna	0,00	2,35	58,30	36,98	2,38						
Receptura zad.			30%			36%	0%			34%	
Stvarna za:			30,55%			34,70%	0%			34,75%	
Fina						0,15	0,55	1,70	8,00	28,60	61,00
Srednja				5,45	29,55	31,00	22,00	6,55	5,45		
Sirov.ost.											
Krupna	0,00	2,13	61,38	34,33	2,18						
Receptura zad.			30%			36%	0%			34%	
Stvarna za:			31,31%			33,54%	0%			35,15	
Fina						0,10	0,35	1,55	7,90	30,35	59,75
Srednja				5,10	30,50	34,05	22,10	4,75	3,50		
Sirov.ost.											
Krupna	0,00	3,05	63,38	31,28	2,30						
Receptura zad.			30%			36%	0%			34%	
Stvarna za:			31,15%			34,27%	0%			34,58%	

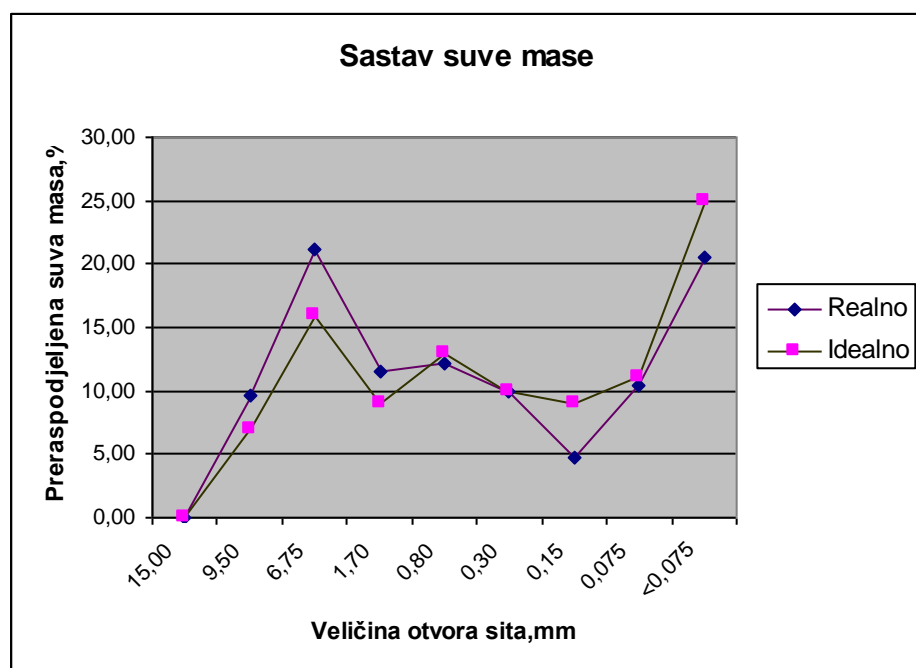
Cilj ove analize je bio da se utvrdi koliki je ostatak na situ <0.25mm. Na osnovu dosadašnjih saznanja, poželjno je da ostatak na situ <0.075mm bude 25%. Datom analizom je utvrđeno da ostatak na situ <0.25mm(zbir ostatka na situ 0.15mm, situ 0.075mm i na situ <0.075mm) iznosi 35.58%. Za dalju tehnološku fazu pečenja je, pored sadržaja smole, ova vrijednost jako važna, jer se preko nje može pretpostaviti da li će u toku pečenja doći do pojave „lijepljenja“ anoda. Po datim rezultatima, a upoređujući ih sa prosječnim vrijednostima koje se dobijaju u

svijetu uočavaju se odstupanja, na osnovu kojih se može zaključiti da je moguća pojava lijepljenja anoda.

Tabela 3. Sastav suve mase za probne anode

Sito,mm	15,00	9,50	6,75	1,70	0,80	0,30	0,15	0,075	<0,075	Ukupno
Realno-ostatak	0,00	9,69	21,16	11,59	12,08	9,91	4,69	10,44	20,45	100%
Ideal. u Svijetu	0,00	7	16,00	9	13	10	9	11	25	100%
Razlika	0,00	2,69	5,15	2,59	-0,92	-0,09	-4,31	-0,56	-4,55	

Na slici 1 se može vidjeti dijagramski prikaz krive sastava suve mase, na kojem je prikazana tipična kriva za proizvodnju sirovih anoda (idealno vrijednosti iz tabele 3) i kriva ostvarena u procesu (realno).



Slika1. Kriva sastava suve mase

-Procenat smole u toku proizvodnje 315 probnih anoda je varirao: od 14.52%-14.85 % u prvoj smjeni , od 14.83%-14.90% u drugoj smjeni, što je manje u odnosu na procenat u tekućoj proizvodnji koji, zbog specifičnosti u toku proizvodnje, prelazi planiranu vrijednost od 15% (negdje oko 15.05%). Pored toga:

-Temperatura na pužnom predgrijaču su varirale od 166°C do 170°C,

-Temperatura Bertramsa u toku proizvodnje je bila konstantno 281°C, a temperatura na trokrakom ventilu 233°C,

-Opterećenja i brzine na mješalicama su bili u okviru zadatih vrijednosti i to:

za mješalicu F10: opterećenje je bilo 130kW, a brzina u opsegu od 32-36 ob/min.

za mješalicu F11: opterećenje je bilo 120kW, a brzina u opsegu od 32-35 ob/min.

Nakon definisanja sastava suve mase, određivane su srednje vrijednosti težina, visina i gustina dobijenih probnih sirovih anoda, a rezultati su prikazani u tabeli 4.

Tabela 4. Srednje vrijednosti težina,visina i gustina dobijenih sirovih anoda

	Težina	Visina	Gustina
Jedinica	(kg)	(mm)	(kg/dm ³)
St.vrijed.	709,587	542,574	1,615
St.devijac.	1,147	1,797	0,005

Iz tabele 4 se može uočiti da su sve vrijednosti u granicama, prethodno, zadatih.

Na seriji probnih seriju anoda, izvršeno je ispitivanje tipičnih karakteristika anoda. Rezultati su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Srednje vrijednosti težina,visina i gustina anoda iz tekuće proizvodnje

Sirove anode iz tekuće proizvodnje			
	Težina (kg)	Visina(mm)	Gustina((kg/dm ³)
St.vrijed.	711.818	546.314	1.609
St.devij.	1.402	1.482	0.005

Upoređivanjem dobijenih vrijednosti visine, težine i gustine dobijenih sirovih probnih anoda, sa vrijednostima iz tekuće proizvodnje, (tabele 4 i 5), može se zaključiti da kod probnih anoda imamao manja odstupanja, posebno u pogledu visine i težine, kao rezultat manjeg procenta smole koji se koristio tokom proizvodnje istih.

Izmjerene temperature formiranja dobijenih sirovih anoda su se kretale u intervalu od 148°C-150°C, a s obzirom da je traženo da maksimalna temperatura bude 150°C, može se reći da je i taj zadati parametar zadovoljen.

Sve proizvedene anode su šaržirane u tri različite komore, u peći i zasute određenom količinom koksa sitne granulacije (2-6mm).

Šaržirane anode u peći su tretirane u procesu pečenja tehnološkim upustvom sa sledećim karakteristikama:

- ciklus permutacije 28h,
- broj komora u mirovanju 1,
- dvije komore na predgrijavanju,
- dvije komore pod gorioničkim rampama,
- pet komora na prirodnom hlađenju (sa zatvorenim malim i velikim poklopcima na pregradnim kanalima i transverzalnom zidu) ispred duvaljke,
- dvije komore na forsiranom hlađenju (sa otvorenim malim i velikim poklopcima na pregradnim kanalima i transverzalnom zidu) iza duvaljke,
- zadata vrijednost podpritisaka min 80 Pa – max 98Pa,
- predložena završna maksimalna temperatura gasa 1140°C,
- maksimalna vrijednost glavnog podpritiska je 2600Pa,
- minimalna vrijednost glavnog podpritiska je 1600Pa,
- maksimalna vrijednost temperature gasa na odsisu je 260°C.

U cilju provjere kvaliteta istih, ispitivane su im mehaničke osobine, vazдушna propustljivost, prividna i stvarna gustina, reaktivnost na CO₂ i O₂, kao i sadržaj pepela i nečistoća u njima. Zatim su date vrijednosti upoređene sa najčešće dobijenim (srednjim) vrijednostima u svijetu tabela 6,^(2,3).

Tabela 6. Karakteristike pečenih anoda u fabrikama anoda u svijetu

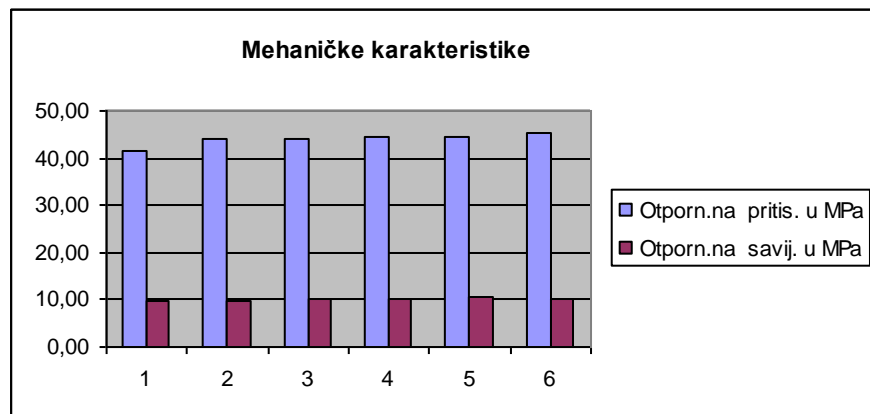
KARAKTERISTIKE PEČENIH ANODA			
Karakteristike	Jedinice	Sred.vrijednosti u svijetu	Idealne vrijednosti
Prividna gustina	kg/dm ³	1,52-1,580	1,600
Električni otpor	μΩm	52-62	53
Otpor na savijanje	MPa	4-14	13,00
Otpor na pritisak	MPa	30-65	52,00
Modul elastičnosti:			
statički	GPa	3-6,5	5,20
dinamički	GPa	7,0-10,0	
Koef.termalnog šir.	10 ⁻⁶ K ⁻¹	3,6-4,6	4,200
Energija loma	J/m ²	100-260	240,00
Termal.propustljivost	W/mK	3-5	3,73
Realna gustina (u ksilenu)	kg/dm ³	2,05-2,1	2,079
Vazdušni permabilitet	nPm	0,3-0,4	0,50
CO ₂ reaktivnost: ostatak	%	75-96	92
prašina	%	0-10	7,5
gubitak	%	4-15	13,3
O ₂ reaktivnost: ostatak	%	55-95	80
prašina	%	1-12	3
gubitak	%	4-35	15
Elementi: S	%	0,8-3	2,2
V	ppm	30-350	200
Ni	ppm	70-220	130
Si	ppm	50-300	100
Fe	ppm	100-500	713
Al	ppm	100-600	686
Na	ppm	200-600	534
Ca	ppm	50-200	159
K	ppm	5-30	11
Mg	ppm	10-50	15
Cl	ppm	10-50	24
Zn	ppm	10-50	33
Pb	ppm	10-50	13
U tragovima Ba	ppm	10-50	11
Sadržaj pepela	%	0,10-0,30	2
Weibull modulus	-	2-12	12

Tabela 7. Vrijednosti mehaničkih karakteristika uzoraka proizvedenih probnih anoda

Probne anode - Mehaničke osobine								
Datum	Broj Lot-a	Broj Komore	Broj Alveole	Broj Sloja	Broj Reda	Specif.elek. otpor. $\mu\Omega m$	Otporn.na pritis. u MPa	Otporn.na savij. u MPa
25.4.2006	34	15	3	2	2	54,50	44,20	10,10
25.4.2006	34	15	5	3	3	55,90	44,60	10,30
25.4.2006	34	31	3	2	2	56,70	41,70	9,80
25.4.2006	34	31	5	3	3	56,20	44,60	10,40
25.4.2006	34	49	3	2	2	57,10	44,10	9,90
25.4.2006	34	49	5	3	3	56,40	45,50	10,20
Srednje vrijednosti:						56,10	44,10	10,10
Opseg sred. vrijed. u svijetu po R&D						51-74	30-65	4-14
Sred.vrijed. za tekuću proizvodnju						54,60	42,90	10,15

Iz tabele 7 se može uočiti da postoji linearna zavisnost povećanja vrijednosti otpora na savitljivost uslovljena povećanjem vrijednosti otpora na pritisak, što, opet, upućuje na pretpostavku da date anode pripadaju grupi elastičnih anoda⁽²⁾ jako dobrih mehaničkih osobina čija je homogenost u sastavu dobra. Dobijene vrijednosti specifičnog otpora i otpora na pritisak su nešto veće u odnosu na iste u tekućoj proizvodnji. To znači da je postojala dobra izmiješanost mase prije formiranja anode.

Prethodne rezultate potvrđuje i prikaz mehaničkih osobina na slici 2. Naime, proporcionalno povećanje otpora na pritisak, sa povećanjem otpora na savijanje, dokazuje da proizvedene anode imaju malu šansu da se u njima pojavi lom, odnosno one, najverovatnije, neće biti podložne termalnom šoku u elektrolitičkim ćelijama.



Slika 2. Zavisnost otpornosti na pritisak od otpornosti na savitljivost

Tabela 8. Vrijednosti vazdušne propustljivosti uzoraka proizvedenih anoda

Probne anodeprobne serije -Vazdušna propustljivost						
Datum	Broj Lot-a	Broj Komore	Broj Alveole	Broj Sloja	Broj Reda	Vazdušna propustljivost u nPm
25.4.2006	34	15	3	2	2	0,72
25.4.2006	34	15	5	3	3	0,52
25.4.2006	34	31	3	2	2	0,59
25.4.2006	34	31	5	3	3	0,56
25.4.2006	34	49	3	2	2	0,53
25.4.2006	34	49	5	3	3	0,58
Srednja vrijednost:						0,58
Opseg sred. vrijed. u svijetu po R&D						0,3-4,0
Srednja vrijednost za tekuću proizvodnju						0,8

Dobijene, manje vrijednosti vazdušne propustljivosti, u odnosu na srednju vrijednost iz tekuće proizvodnje govori o homogenosti u sastavu dobijenih anoda, odnosno o njihovom malom porozitetu, kao i o dobrom izboru zadatih parametara u toku vođenja procesa pečenja istih. Ovo naročito važi za fazu kada dolazi do isparavanja volatila iz smole.

Tabela 9. Vrijednosti gustina uzoraka proizvedenih anoda

Probne anode probne serije-Vrijednosti gustina							
Datum	Broj Lot-a	Broj Komore	Broj Alveole	Broj Sloja	Broj Reda	Privid.gust. kg/dm ³	Stvar. gus. kg/dm ³
25.4.2006	34	15	3	2	2	1,552	2,081
25.4.2006	34	15	5	3	3	1,552	2,085
25.4.2006	34	31	3	2	2	1,545	2,079
25.4.2006	34	31	5	3	3	1,548	2,082
25.4.2006	34	49	3	2	2	1,547	2,08
25.4.2006	34	49	5	3	3	1,555	2,091
Srednja vrijednost:						1,550	2,083
Opseg sred. vrijed. u svijetu po R&D						1,50-1,62	2,05-2,10
Propisane vrijednosti za KAP						1,567	2,078

Date vrijednosti i prividne i stvarne gustine (tabela 9) govore da su one u okviru svjetskih, kao i onih koje se dobijaju u tekućoj proizvodnji. Treba očekivati da će se takve anode dobro ponašati u ćelijama, odnosno da neće doći do povećane potrošnje karbona i smanjenja iskorišćenja struje, što indirektno, u krajnjem, može uticati na kvalitet metala.

Tabela 10. Dobijene vrijednosti CO₂ i O₂ reaktivnosti

Probne anode serije I - CO ₂ i O ₂ reaktivnost											
Datum	Broj Lot-a	Broj Kom.	Broj Alv.	Broj Sloja	Broj Reda	CO ₂ -reaktivnost			O ₂ -reaktivnost		
						Ostatak	Gubitak	Prašina	Ostatak	Gubitak	Prašina
25.4.2006	34	15	3	2	2	76,7	13,1	10,2	60,4	27,3	12,3
25.4.2006	34	15	5	3	3	77,3	13,2	9,5	57,9	28,5	13,6
25.4.2006	34	31	3	2	2	76,6	13,1	10,3	59,5	27,1	13,4
25.4.2006	34	31	5	3	3	78,1	12,6	9,3	60,5	27,3	12,2
25.4.2006	34	49	3	2	2	78,4	12,8	8,8	60,9	26,3	12,8
25.4.2006	34	49	5	3	3	79,2	11,6	9,2	60,2	27,3	12,5
Srednja vrijednost:						77,7	12,7	9,5	59,9	27,3	12,8
Opseg sred. vrijed. u svijetu po R&D						75-96	4-15	0-10	55-95	4-35	1-12

Dobijene vrijednosti su bile u okviru srednjih svjetskih vrijednosti.

Tabela 11. Dobijene vrijednosti sadržaja nečistoća u uzorcima anoda

Probne anode serije I-Sadržaj nečistoća												
Datum	Broj Lot-a	Broj Kom.	Broj Alv.	Broj Sloja	Broj Reda	Pepeo	S	Fe	Si	Ni	V	Na
						%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
25.4.2006	34	15	3	2	2	0,77	2,04	650	130	160	240	390
25.4.2006	34	15	5	3	3	0,72	2,06	640	130	160	240	360
25.4.2006	34	31	3	2	2	0,65	2,05	610	130	160	240	400
25.4.2006	34	31	5	3	3	0,76	1,96	630	140	150	230	350
25.4.2006	34	49	3	2	2	0,66	1,99	610	130	160	230	350
25.4.2006	34	49	5	3	3	0,68	2,01	620	120	160	230	340
Srednja vrijednost:						0,71	2,02	627	130	158	235	365
Opseg sred. vrijed. u svijetu po R&D						2	0,8-3	100-800	50-300	70-220	30-350	200-900
Propisane vrijednosti za KAP						0,6	2,16	570	150	140	225	363

Iz tabele 11 se vidi da je sadržaj pepela mali, sumpora manji u udnosu na vrijednost iz tekuće proizvodnje, što upućuje na činjenicu da anode ovog tipa neće dovesti do povećane potrošnje i smanjenja iskorišćenja struje. Sadržaj natrijuma u okviru zahtjevanih granica, dok je sadržaj vanadijuma bliže maksimalnoj mogućoj vrijednosti, što se i odrazilo na vrijednosti CO₂ i O₂ reaktivnosti ostatka, koje su manje, odnosno bliže minimalnim traženim vrijednostima.

Izvađene anode su, zatim, poslate u pogon Zalivanja anoda. Tamo je izvršeno zalivanje datih anoda, kao i presvlačenje sa aluminijumom radi zaštite istih. Nakon toga su probne anode poslate u pogon Elektolize.

Rezultati ponašanja probnih anoda u elektrolitičkim ćelijama

Tabela 12. Prosječne vrijednosti dimenzija anodnog ostatka –probne anode

Anodni ostatak	Anode -probne	Anode iz tekuće proizv.
	ciklus 29 dana	ciklus 28 dana
Visina u cm	12,9	13,4
Visina ispod čepa u cm	5,2	5
Dužina u cm	103,6	103,8
Širina u cm	72,6	72

Na osnovu probnog rada u elektrolitičkim ćelijama i izmjerenih parametara nakon ciklusa rada anoda, može se zaključiti da je:

- Dužina i širina probnih anoda i anoda iz tekuće proizvodnje približno ista, iako su probne anode u elektrolitičkim ćelijama bile 29dana,
- Najniža vrijednost visine ispod čepa je bila 1cm, odnosno 1.5cm respektivno, a maksimalna vrijednost 8cm, odnosno 9 cm (tabela prikazuje prosječne vrijednosti). Ovo ukazuje da kvalitet anoda nije konstantan, tj. da u procesu proizvodnje ima pojava diskontinuiteta,
- Prethodni zaključak upućuje na mogućnost da prelazak na ciklus od 29 dana, kod probnih anoda, može da utiče na kvalitet metala i povećanu potrošnju čepova, u slučaju da se pri proizvodnji anoda po datoj recepturi ne obezbijedi zadovoljavajuća disperzija kvaliteta tj.odgovarajuća homogenost. Radi potpunog upoređivanja rada dva tipa anoda, uradjen je eksperiment u kojem su probne anode korišćene u tekućoj proizvodnji, a rezultati upoređivani sa istim dobijenim u uslovima rada elektrolize bez probnih anoda. Rezultati ispitivanja prikazani su u tabelama13 i 14.

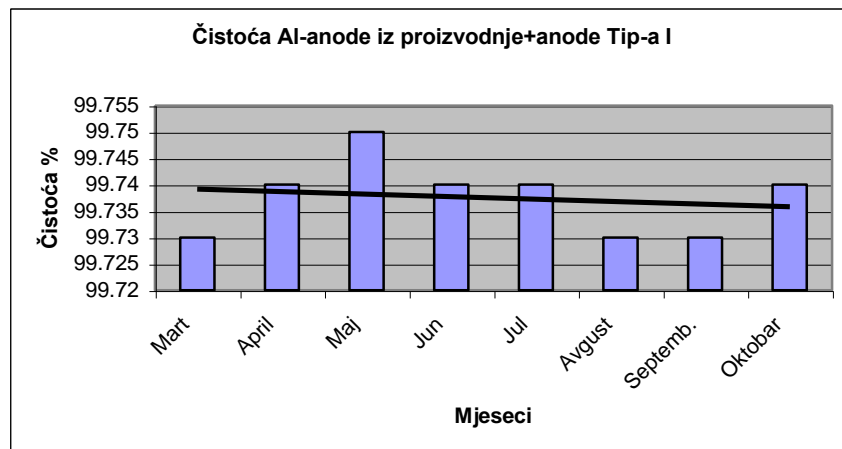
Tabela 13. Tehnički rezultati tekuće proizvodnje sa probnim anodama

Tehnički rezultati-period kada su u ćelijama sa anodama iz tekuće proizvodnje bile i probne anode					
	April	Maj	Jun	Jul	sr.vrij.
Prosječna čist. metala(%)	99,74	99,75	99,74	99,74	99,743
Sadržaj Fe u %	0,15	0,15	0,16	0,15	0,153
Sadržaj Si u %	0,06	0,05	0,05	0,06	0,055
Sadržaj ostalih elemenata u %	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Odvojene anode degrafei u broj.	11	8	15	11	11
Neto potrošnja anoda u kg/t	431,54	422,838	434,492	422,629	427,87
Bruto potrošnja anoda u kg/t	533,5	522,261	531,404	523,033	527,55
Anodni ostatak u kg	129	128,5	132,1	129,5	127,525
Iskorišćenje struje u %	90,73	90,99	89,86	91,66	90,81

Tabela 14. Tehnički rezultati tekuće proizvodnje bez probnih anoda

Tehnički rezultati - period kada su u ćelijama bile samo anode iz tekuće proizvodnje					
	Mart	Avgust	Sept.	Oktob.	sr.vrij.
Prosječna čist. metala(%)	99,73	99,73	99,73	99,74	99,732
Sadržaj Fe u %	0,17	0,16	0,17	0,16	0,165
Sadržaj Si u %	0,05	0,06	0,05	0,05	0,0525
Sadržaj ostalih elemenata u %	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Odvojene anode7 degrafei u broj.	7	30	19	21	19
Neto potrošnja anoda u kg/t	430,684	432,226	427,778	424,044	428,683
Bruto potrošnja anoda u kg/t	532,937	526,741	517,714	516,422	523,453
Anodni ostatak u kg	129,5	121,1	117,2	120,69	122,122
Iskorišćenje struje u %	90,89	91,14	91,18	92,04	91,312

Ne može se sa sigurnošću tvrditi da li su probne anode imale uticaj na čistoću aluminijuma, iako dobijene vrijednosti, upoređivanjem iz tabela 13 i 14, ukazuju na to. Može vidjeti da je registrovan smanjen broj degrafea i povećano iskorišćenje struje, posebno za period kada su u ćelijama bile probne anode. Uočava se i da prelazak na ciklus od 29 dana nije uticao na povećanje neto potrošnje anode. Količina metala na kraju svih mjeseci je bila 2500kg, što znači da date promjene nijesu imale negativnog uticaja ni na količinu proizvedenog aluminijuma. Prosječna čistoća osnovnog metala u određenom vremenskom periodu, u uslovima kada su u redovnoj proizvodnji bile i probne anode (mjeseci: maj, jun, jul, avgust), je data na slici3.



Slika 3. Prosječna čistoća Al po mjesecima

Zaključci

-Pojava varijacija u pogledu kvaliteta pojedinih anoda je rezultat kombinovanog uticaja nekoliko parametara i to:

-udjela pečenog ostatka,

-udjela smole,

-odnosa krupne srednje i fine frakcije u suvoj masi

Od svih relevantnih parametara, najveći uticaj ima količina fine frakcije. Preko nje se, uglavnom, kontroliše i koliko će se smole dodati suvoj masi. Veći sadržaj iste povoljno utiče na čistoću suve mase (fina frakcija je sastavljena isključivo iz koksne prašine), ali zahtjeva više smole za vezivanje mase.

-Uz obezbeđenje kontinuiteta u proizvodnji probnih anoda (kvalitet petrol koksa, smole, anodnog ostatka, ostvarivanje zadatih parametara za sirove i pečene anode), racionalno je preći na ciklus od 29 dana, zbog veće uštede (cca 8\$/t), zbog manje potrošnje anoda, manje manipulacije kranovima, manje radnih sati.

Literatura

1. S.M.Hume, W.K. Fischer, R. C.Perruchoud, J.B.Metson and R.T.Baker

"Influence of Petroleum Coke Sulfur Content on the Sodium Sensitivity of Carbon Anodes" Light Metals 1993, str.535-541

2. W.K. Fischer, F.Keller, R. C.Perruchoud, S.Oderbolz

"Baking Parameters and the Resulting Anode Quality"
Light Metals 1993, str.683-689

3. Raymond C. Perruchoud, Markus W.Meier and W.K. Fischer

"Survey on Worldwide Prebaked Anode Quality"
Light Metals 2004 Edited by Tabereaux
TMS(The Minerals, Metals & Materials Society), 2004

4. W.K.Fischer, F.Keller, R.Perruchoud,

"Interdependence between Anode Net Consumption and Pot Design, Pot Operating Parameters and Anode Properties",
Light Metals 1991, str.681-686

5. "Anodes for the Aluminium Industry"

R&D Carbon Ltd.1995, str.281-291-d

6. R.Perruchoud, K.Hulze, W.K. Fischer, W.K.Schmidt-Hatting, U.Heinzmann,

"Dust Generation and Accumulation for Changing Anode Quality and Cell Parameters"
Light Metals 1999, str.509-516.



TECHNOLOGICAL EFFECTS OF SEGREGATION OF WHEAT AT COLLECTION POINTS ON THE BASIS OF PROTEIN CONTENT

TEHNOLOŠKI EFEKTI RAZVRSTAVANJA PŠENICE NA BAZI SADRŽAJA PROTEINA TOKOM PRIJEMA

Elizabet Janić Hajnal¹, Jasna Mastilović¹, Žarko Kevrešan¹

University of Novi Sad, ¹Institute for Food technology in Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000
Novi Sad, Serbia

¹Institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu

elizabet.janich@fins.uns.ac.rs; jasna.mastilovic@fins.uns.ac.rs; zarko.kevresan@fins.uns.ac.rs;

Abstract

At collecting points in two wheat silos in Serbia samples of all received wheat lots during harvest were collected and protein content was analyzed. From the base of 2500 commercial wheat samples segregation of wheat at three protein content levels was stimulated and obtained samples were analyzed in terms of direct indicators of technological quality. The resulting database was statistically analyzed in order to obtain answers to several different questions: (a) does the segregation of wheat on the basis of protein content result in differentiation of quality of segregated wheat lots and what quality aspects does it affect, (b) does the location from which the wheat originates have significant influence on the effects of wheat segregation and (c) does the time when wheat is harvested throughout harvest duration influence the level of quality of wheat lots segregated under the same criteria. Obtained results confirmed that segregation of wheat on the basis of protein content results in significant differences for most of direct technological quality parameters, whereas location and term of harvesting did not significantly influence the level of direct technological quality parameters.

Key words: wheat, quality, segregation, protein content, end-use quality

Izvod

U cilju utvđivanja efekta razvrstavanja pšenice na bazi sadržaja proteina tokom prijema na krajnji kvalitet uskladištene pšenice više hiljada uzoraka pšenice je sakupljeno na dva prijemna mesta u Srbiji tokom žetve pšenice roda 2006. godine i analizirano primenom razpoloživih brzih metoda u pogledu sadržaja vode, zapreminske mase, sadržaja proteina, sadržaja vlažnog glutena, broj padanja i sadržaj i struktura primesa. Iz baze od oko 2500 komercijalnih uzoraka pšenice simuliran je razvrstavanje pšenice na bazi tri nivoa sadržaja proteina i formirane mešavine pšenice su analizirana u pogledu direktnih pokazatelja tehnološkog kvaliteta. Dobijena baza podataka je

statistički analizirana u pogledu opsega variranja različitih parametara kvaliteta s ciljem da se dobiju odgovori na postavljena pitanja da li je će razvrstavanje pšenice isključivo na bazi sadržaja proteina rezultirati različitom kvalitetom razvrstanih partija pšenice i na koje pokazatelje kvaliteta će imati uticaj, da li će lokalitet sa kojih pšenica potiče razvrstane na bazi proteina uticati na efekte razvrstavanja i da li će na efekte razvrstavanja pšenice na bazi sadržaja proteina uticati vreme kada je pšenice požnjevena.

Ključne riječi: pšenica, kvalitet, razvrstavanje, sadržaj protein, namenski kvalitet

Introduction

In dependence of final purpose of wheat processors express their demands concerning end-use technological quality of wheat lots on the basis of multiple different wheat, flour and dough traits. However, conventional methods available for technological quality assessment of wheat grain and flour, like Brabender Farinograph, Extensograph and Amylograph or Chopin Mixolab and Alveograph, are generally tedious and requiring expensive equipment [1]. To overcome these drawbacks in common use, alternative methods using spectroscopy in near infrared spectral region (NIRS) have been developed [2]. Calibrations for determination of different wheat traits have been developed resulting in different levels of accuracy, repeatability and robustness of obtained methods [3] [4]. However, calibrations developed and available from several producers of NIRS based equipment enable determination of this parameter with satisfying, even excellent level of confidence in obtained results [5] [6].

Protein content has proved to be good predictor of many wheat technological quality traits [7] and is thus incorporated in most of grading systems form wheat applied in different countries worldwide [8]. Wheat pricing at the global market is consequently related to protein content in wheat resulting in permanent struggle of farmers for achievement of ever higher protein content in produced wheat balanced with inputs in production [9] [10]. On the other hand wheat segregation on the basis of protein content represents also the basic mechanisms for maximization of stored wheat value for warehouses [11]. The ability to deliver wheat grain with specific protein content is, in most wheat production countries, a major determinant of the profitability of wheat grain production [12].

Serbia has excellent natural resources for production of market surpluses of wheat which could be important export good. Nevertheless, segregation of wheat on the basis of protein content is performed rather rarely [13] resulting in diminution of value of produced wheat [14] [15] and absence of farmers' motivation to provide the inputs in production which will result in high protein level and consequently better technological quality and higher market value of wheat [16].

However, among wheat production and marketing chain stakeholders in Serbia the belief exists that wheat from location with more favorable production conditions or wheat harvested during earlier or later phases of harvest is characterized with higher quality level.

The aim of the research presented in this paper was to test and compare significance of influence of protein content, location and term of harvesting as segregation criteria on the most utilized and accepted wheat end-use technological quality parameters of wheat blends.

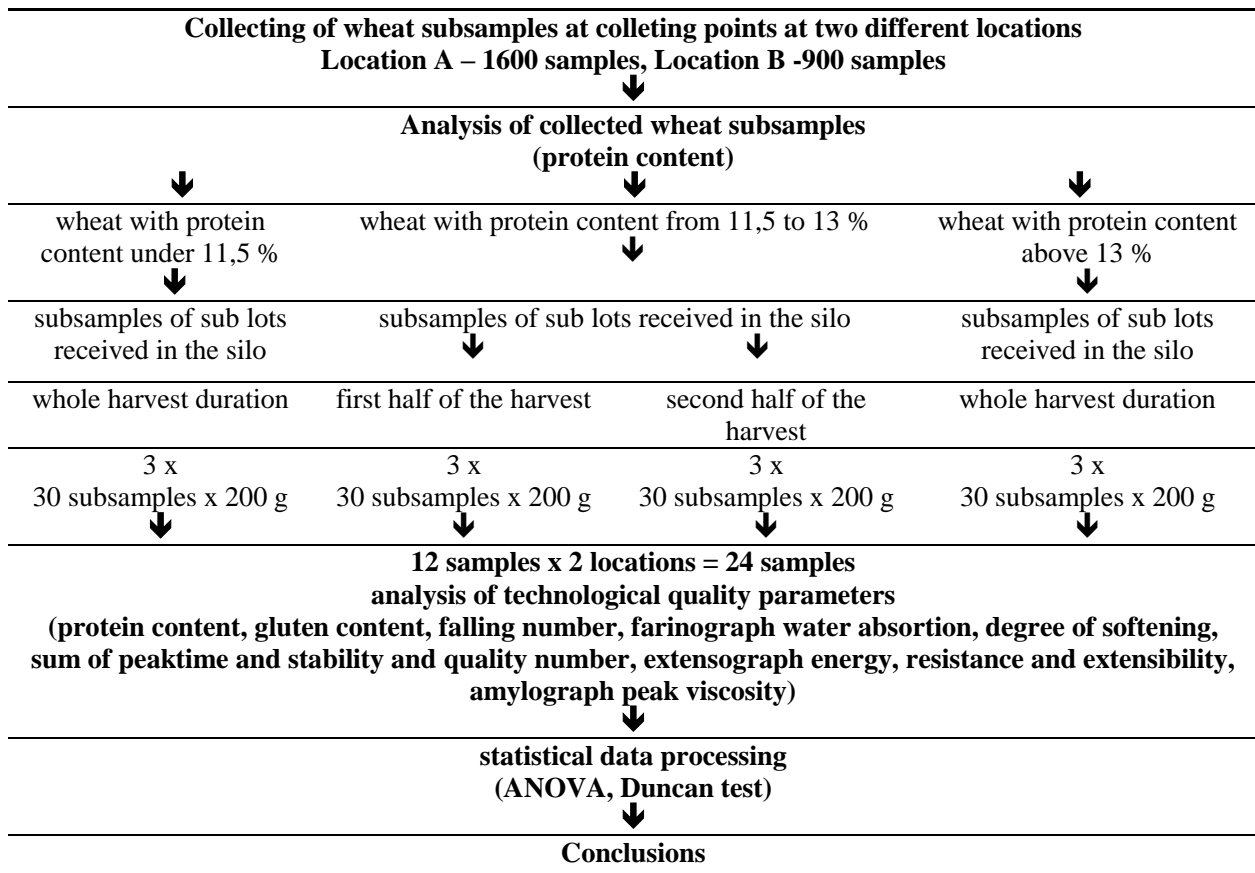
Material and methods

At the collecting points in two wheat warehouses in Serbia samples of all received wheat lots during harvest 2006 were collected and protein content was analyzed in the samples. NIRS instrument Infratec 1241, Foss Analytical, Denmark with previously validated calibration was applied for the analysis. All together about 2500 samples were collected and analyzed.

Using obtained data basis and formed sub sample collection simulation of wheat segregation on the basis of protein content was performed by aggregation of 200g portions of 30 chronologically subsequent samples with determined protein content in the ranges of high content (above 13 %_{dmb}), medium content (11,5 to 13 %_{dmb}) and low content (below 11,5 %_{dmb}). No respect either of origin and variety of wheat or of quality parameters other than protein content was taken into account. For each range of protein content and each of collecting points three samples were prepared using different subsamples with the same criteria applied. For medium protein content two groups of three samples were prepared: one from the samples from the first part of harvest duration and other from the second. The scheme of the applied sample formation procedure is presented in table 1.

In all obtained samples the range of technological quality parameters was determined including: gluten content (ICC standard No.106/2), falling number (ICC standard No.107/1), Brabender Farinograph (ICC standard No.115/1) parameters including water absorption, sum of dough development and dough stability time, degree of dough softening, and farinograph quality number, Brabender Extensograph (ICC standard No.114/1) parameters including dough energy, extensibility and resistance, and Brabender Amylograph (ICC standard No.126/1) peak viscosity.

Table 1. Applied procedure for formation of the samples



The results were statistically analyzed using ANOVA test and significance of differences between samples representing wheat segregated under different segregation criteria was determined using Duncan test at $p=0,05$ significance level.

Different approaches to statistical analysis of the same data base were applied in order to obtain answers to three different questions:

1. Does the segregation of wheat on the basis of protein content result in differentiation of quality of segregated wheat lots and what quality aspects does it affect;
2. Does the location from which the wheat originates have significant influence on the effects of wheat segregation on the basis of protein content
3. Does the term of wheat harvesting influence the level of quality of wheat lots segregated under the same criteria

ANOVA procedure of Statistika 8.0 software followed by Duncan's test for testing of significance of differences between average values was applied.

Results and discussion

The results of determination of technological quality parameters in analyzed samples obtained under investigated segregation criteria (protein content, location and term of harvesting) are for three samples segregated under the same criteria for each criteria combination presented in table 2.

Table 2. Technological quality parameters of samples obtained under different segregation criteria

Segregation criteria			Commercial quality		End-use technological quality								
					Farinograph			Extensograph			Amylograp		
Protein level	Location	Harvest time	Protein content (%)	Gluten content (%)	Falling number, s	Water absorption %	Degree of softening, BU	Quality number	Dough development and stability, min	Energy (cm ²)	Resistance, (BU)	Extensibility (mm)	Peak viscosity, BU
>13	1	w ¹	14,1	31,6	309	52,5	30	81,3	9	128,3	555	135	420
			14,1	26,4	326	52,1	20	84,2	9,5	141,9	490	149	530
			13,9	32,3	214	51	50	66,2	3	90,3	410	135	210
>13	2	w ¹	13,3	28,1	309	53,3	40	76,4	4,5	115,1	630	122	550
			14,1	27,5	325	53,1	40	76,7	9	123,5	460	147	370
			13,7	30,6	333	53,2	50	74,9	8,5	122,5	440	149	560
11,5-13	1	s ²	12,5	26,4	276	52,3	40	68	3	95,7	520	117	290
			13,8	26,5	269	50,3	40	66,2	2,5	91	610	106	330
			12,4	27,4	258	49,6	50	63,3	2,5	107,5	590	120	310
11,5-13	1	e ³	12,4	26,5	340	50,8	35	66,2	2,5	112,9	590	127	420
			12,3	27,6	352	51	45	67,5	2	87,6	550	111	460
			12,4	25,7	277	50,8	40	68,5	3	98,4	500	127	410
11,5-13	2	s ²	12,5	27,6	330	51,8	40	74	3	108	600	122	310
			12,4	26,2	313	51,8	40	69	2,5	101,7	570	115	590
			12,8	27,6	308	51,5	50	69,9	4	105,5	580	121	320
11,5-13	2	e ³	12,3	25,5	227	51,1	60	60,8	2	86,3	500	117	180
			12,2	26,9	348	51	45	69	3,5	115,4	750	114	490
			12,3	25,4	303	49,8	40	64,5	2,5	88,4	580	110	430
<11,5	1	w ¹	10,7	18,2	285	51,5	80	47,6	2	77,5	655	89	120
			10,9	21,1	264	49,6	80	48,8	2	69,9	580	93	200
			10,5	20,4	243	49,8	100	43,5	2	57,9	470	94	150
<11,5	2	w ¹	10,9	21,5	317	51,7	90	49,4	2,5	87,8	720	94	470
			10,5	21,5	269	51,3	85	49	2	65	655	80	170
			10,8	19,6	303	50	90	46	2	67,8	660	83	410

In order to obtain the answer to the questions if the segregation of wheat on the basis of protein content regardless of location results in significant differentiation of quality of segregated wheat lots and what quality aspects does it affect, the one factor (protein level) ANOVA test was performed and the significance of differences between average values of analyzed technological quality parameters was tested. The results are presented in table 3.

Table 3. Significance of differences between tested technological quality parameters of wheat lots segregated under the criteria of different protein content

Segregation criteria	Quality parameter	Protein content level			
		Under 11,5% _{dmb}	11,5-13 % _{dmb}	11,5-13 % _{dmb}	Above 13 % _{dmb}
			Start of harvest	End of harvest	
Commercial quality parameters	Protein content, % dmb	10,7 ^d	12,3 ^c	12,7 ^b	13,9 ^a
	Gluten content, %	20,4 ^d	26,3 ^c	27,0 ^b	29,4 ^a
	Falling number, s	280 ^a	308 ^a	292 ^a	303 ^a
End use technological quality parameters	Water absorption, %	50,7 ^b	50,8 ^b	51,2 ^b	52,5 ^a
	Degree of softening, BU	88 ^b	44 ^a	43 ^a	38 ^a
	Quality number	47,4 ^c	66,1 ^b	68,4 ^b	76,6 ^a
	Dough development and stability, min	2,1 ^b	2,6 ^b	2,9 ^b	7,3 ^a
	Energy, cm ²	71 ^c	98 ^b	102 ^b	120 ^a
	Resistance, BU	623 ^b	578 ^{ab}	578 ^{ab}	498 ^a
	Extensibility, mm	89 ^c	118 ^b	117 ^b	140 ^a
	Amylograph peak viscosity, BU	1253 ^b	398 ^{ab}	358 ^{ab}	440 ^a

Presented results confirm that excellent statistically significant differentiation of wheat blends obtained by segregation of wheat into three classes with high, medium and low protein content was obtained in the case of wet gluten content, Extensograph energy and extensibility and Farinograph quality number. In the case of Extensograph energy and extensibility wheat segregated from lots with high (above 13%_{dmb}) were characterized with values which enable production of flour for special purposes while wheat blend segregated from lots with medium (11,5 – 13 %_{dmb}) and especially low (under 11,5 %_{dmb}) protein content wheat lots had lower energy and lowered extensibility even to the levels which indicate possible problems in processing. Farinograph quality number was for high protein content wheat blend at the A2 group level, for medium protein content wheat blends at the level of B1 group and for low protein content blends it decreased down to C1 group level.

In the case of Farinograph water absorption and the sum of Farinograph dough development and stability significant differences were confirmed only for high protein content (above 13%_{dmb}) wheat blends in respect to medium and low protein content wheat blends for which these two parameters were more or less at the same level.

Oppositely, in the case of Farinograph degree of softening only low protein content wheat blends had significantly higher values (lower quality) than medium and high protein content wheat blends which were characterized with very similar values of this parameter.

For Extensograph resistance to dough extension and for amylograph peak value statistically significant differences were confirmed only between high and low protein content blends while medium protein content blends did not differentiate significantly from either of the extremes. Concerning these parameters low protein content wheat blends were characterized with very high resistance to extension and quite low Amylograph peak value indicating possible problems in

processing based on either of these two parameters, whereas for high protein content wheat blends these parameters were in ranges acceptable for processing.

On the basis of results presented in table 3 the influence of term of harvesting without taking in account the effect of location can also be reviewed. The values of determined technological quality parameters differentiate at statistically significant level in blends harvested at the beginning of harvest and for blends of wheat harvesting at the end of harvest only in the case of protein content which is at the beginning of harvest significantly lower than at the end of harvest. For no other parameter the differences in wheat blends harvested in different terms were not significant.

The question whether the principles of wheat segregation on the basis of protein content as the only segregation criteria can be applicable for efficient obtaining of lots of significantly different technological properties regardless of the locality where the wheat is harvested might be raised. In order to obtain the answer to the question if the location from which the wheat originates has significant influence on the effects of wheat segregation on the basis of protein content two factor ANOVA analysis was performed on the same data set taking in account, beside the factor of protein content also the factor of locality from which wheat originated. Results are presented in table 4.

Table 4. Significance of differences between tested technological quality parameters of wheat lots segregated under the criteria of different protein content at different location

Segregation criteria			Commercial quality										
			End-use technological quality										
			Farinograph			Extensograph			Amylograph				
Protein level	Location	Harvest time	Protein content (%)	Gluten content (%)	Falling number, s	Water absorption %	Degree of softening, BU	Quality number	Dough development and stability, min	Energy (cm ²)	Resistance, (BU)	Extensibility (mm)	Peak viscosity, BU
>13	1	w ¹	14,0 ^a	30,1 ^a	283 ^a	51,9 ^{bc}	33 ^a	77,2 ^a	7,2 ^a	120 ^a	485 ^a	139 ^a	387 ^a
>13	2	w ¹	13,7 ^a	28,7 ^{ab}	322 ^a	53,2 ^c	43 ^a	76,0 ^a	7,3 ^a	120 ^a	510 ^a	139 ^a	493 ^a
11,5-13	1	s ²	12,9 ^b	26,8 ^b	267 ^a	50,7 ^{ab}	43 ^a	65,8 ^b	2,7 ^b	98 ^{ab}	573 ^a	114 ^b	310 ^a
11,5-13	1	e ³	12,6 ^{bc}	27,1 ^b	317 ^a	51,7 ^{ab}	43 ^a	71,0 ^{ab}	3,2 ^b	105 ^a	583 ^a	119 ^b	407 ^a
11,5-13	2	s ²	12,4 ^{bc}	26,6 ^b	323 ^a	50,9 ^{ab}	40 ^a	67,4 ^b	2,5 ^b	99 ^a	546 ^a	121 ^b	430 ^a
11,5-13	2	e ³	12,3 ^c	25,9 ^b	292 ^a	50,6 ^{ab}	48 ^a	64,8 ^b	2,7 ^b	96 ^{ab}	610 ^a	113 ^b	367 ^a
<11,5	1	w ¹	10,7 ^d	20,9 ^c	296 ^a	51,0 ^{ab}	88 ^b	48,1 ^c	2,2 ^b	73 ^{bc}	678 ^a	85 ^c	350 ^a
<11,5	2	w ¹	10,7 ^d	19,9 ^c	264 ^a	50,3 ^a	87 ^b	46,6 ^c	2,0 ^b	68 ^c	568 ^a	92 ^c	157 ^a

¹ whole duration of harvest; ² start of harvest; ³ end of harvest

ANOVA test proved that the influence of locality was statistically significant only in the case of values of water absorption, and for all other technological quality parameters protein content level used as the criteria for segregation was the only factor significantly influencing the level of the parameters excluding as already proved the extensograph resistance of dough to extension and the parameters indicating amylolytic activity levels: falling number and amylograph peak viscosity.

Results presented in table 4 enable also the review of general conclusion concerning the differentiation of wheat blends segregated from wheat lots with different protein content levels drawn from table 3, but in for each of the investigated localities separately. Careful analysis of results and statistical ranking in table 4 leads to confirmation of all expressed conclusions except in the case of Extensograph energy for which differentiation was not so strict.

The third question to which this research intended to provide the answer was whether the time when wheat is harvested throughout harvest duration influences the level of quality of wheat lots segregated under the same criteria. For this purpose the results of technological quality testing for wheat lots obtained from wheat subsamples from the beginning and from the end of the harvest under the same segregation criteria based on protein content (11,5 to 13 %_{dmb} protein content) at two different locations were analyzed with two factor ANOVA with time when wheat was harvested as the first and the locality as the second factor. Obtained results are presented in table 5.

Table 5. Significance of differences between tested technological quality parameters of wheat lots segregated under the same level of protein content at different locations and harvesting times

Segregation criteria	Quality parameter	lokation 1		lokation 2	
		start	end	start	end
Commercial quality parameters	Protein content, % dmb	12,9 ^a	12,4 ^a	12,6 ^a	12,3 ^a
	Gluten content, %	26,8 ^a	26,6 ^a	27,1 ^a	25,9 ^a
	Falling number, s	267 ^a	323 ^a	317 ^a	293 ^a
End use technological quality parameters	Water absorption, %	50,7 ^a	50,9 ^a	51,7 ^a	50,6 ^a
	Degree of softening, BU	43 ^a	40 ^a	43 ^a	48 ^a
	Quality number	65,8 ^{ab}	67,4 ^a	71,0 ^{ab}	64,8 ^a
	Dough development and stability, min	2,7 ^a	2,5 ^a	3,2 ^a	2,7 ^a
	Energy, cm ²	98 ^a	105 ^a	100 ^a	97 ^a
	Resistance, BU	573 ^a	547 ^a	583 ^a	610 ^a
	Extensibility, mm	114 ^a	122 ^a	119 ^a	114 ^a
	Amylograph peak viscosity, BU	310 ^a	430 ^a	407 ^a	367 ^a

The results prove that there was no significant influence of either of the factors excluding in the case of farinograph quality number for which interaction of time when wheat was harvested and location was proven to have significant influence. Having no reasonable explanation of this result we concluded not to take it into account without further research and analysis.

Conclusions

Segregation of wheat lots with high (above 13%_{dmb}) medium (11,5 – 13 %_{dmb}) and low (under 11,5 %_{dmb}) protein content results in formation of blends which differentiate significantly in respect to the most important wheat end-use technological quality. The best differentiation to three significantly different quality levels was obtained in the cases of wet gluten content, extensograph energy and extensibility and farinograph quality number. Other parameters differentiated significantly two groups of wheat blends: (a) blends with high from ordinary quality in the cases of farinograph water absorption and sum of dough mixing time and dough stability (b) blends with low from ordinary

quality in the case of farinograph quality number and (c) blend with the lowest from blends with the highest quality in the case of extensograph resistance to extension and amylograph peak value.

Location where the blends of wheat originate from and the term of harvesting, considered in practice to be the drivers of differentiation of wheat quality, were not proved to have significant influence on differentiation of wheat technological quality for neither of analyzed parameters.

Acknowledgment

This paper presents the part of research conducted under the project III 46001 Development and utilization of novel and traditional technologies in production of competitive food products with added value for national and global market CREATING WEALTH FROM THE WEALTH OF SERBIA funded by Ministry of science and technological development of Republic of Serbia.

References

- [1] Živančev D., Torbica A., Mastilović J., Hristov N. (2009) Technological quality of wheat cultivars from new breeding program (Zvezdana and NS3-5299/2) and comparison to the technological quality of wheat cultivars which have been used in agricultural practice (NS rana 5, Ljiljana, Pobeda and Evropa 90), Food processing, quality and safety, 37 (1-2) in press
- [2] Jirsa O., Hrušková M., Švec I. (2008) Near-infrared prediction of milling and baking parameters of wheat varieties. Journal of Food Engineering, 87 (1), p. 21-25
- [3] Armstrong, P.R., Maghirang, E.B., Xie, F., Dowell, F.E. (2006) Comparison of Dispersive and Fourier-Transform NIR Instruments for Measuring Grain and Flour Attributes. Applied Engineering in Agriculture. 22(3), 453-457
- [4] Dowell, F.E., Maghirang, E.B., Xie, F., Lookhart, G.L., Pierce, R., Seabourn, B.W., Bean, S., Wilson, J.D., Chung, O.K. (2006) Predicting wheat quality characteristics and functionality using near-infrared spectroscopy. Cereal Chemistry, 83 (5), 529-536.
- [5] Pojić M., Mastilović J., Pestorić, M. (2002) Near infrared spectroscopy in cereal and cereal based products control – part I. Cereal-bread 29 (5-6), 193-204
- [6] Pojić M., Mastilović J., Pestorić, M. (2003) Near infrared spectroscopy in cereal and cereal based products control – part II. Cereal-bread 30 (1) 1-8
- [7] Lásztity R. (2002) Prediction of wheat quality – success and doubts. Periodica polytechnica ser. chem. eng. 46 (1-2), 39-49
- [8] Lee C.K., Nam J.H., Kang M.S., Koo B.C., Kim J.C., Park K.K., Park M.W., Kim Y.H. (2002) Current wheat criteria and inspection systems of major wheat producing countries, Korean J.Crop Sci. 47 (5) 63-94

- [9] Fraser, R. (1998) Seasonal variability and a farmer's supply response to protein premiums and discounts. *Australian Journal of Agricultural & Resource Economics*, 42 (1), 25-33
- [10] Petersen, E.; Fraser, R. (2000) The role of expected protein levels in determining the impact of protein premiums and discounts: a note. *Australian Journal of Agricultural & Resource Economics*, 44 (2), 289-298
- [11] Giannakas, K.; Gray, R.; La Voie, N. (1999) The Impact of Protein Increments on Blending Revenues in the Canadian Wheat Industry. *International Advances in Economic Research*, 5 (1), 121-137
- [12] Barbottin A., Makowski D., Bail M.L., Jeuffroy M.H., Bouchard C., Barrier C. (2008) Comparison of models and indicators for categorizing soft wheat fields according to their grain protein contents. *European Journal of Agronomy* 29, 175-183
- [13] Filipčev, B., Mastilović, J. (2004) Wheat quality control at collecting points, *Cereal-bread* 31 (4), p.185-188
- [14] Torbica A., Mastilović J., Psodorov Đ. (2004) Technological quality of wheat, harvest 2004, *Cereal-bread* 31 (4), 147-159
- [15] Torbica A., Mastilović J., Psodorov Đ., Milošević S.: Prometni i tehnološki kvalitet pšenice roda 2005. godine *Žito hleb* 32 (2005) 4-5, 141-158
- [16] Mastilović J., Torbica A., Živančev D., Janić Hajnal E., Kevrešan Ž. (2011) Effects postharvest treatment of wheat under conditions of different production years. *Journal of processing and energy in agriculture*, 15 (1) in press



NEW METHODS OF WATER PREPARATION FOR INDUSTRY AND ENERGY SECTOR

NOVE METODE U PRIPREMI VODE ZA INDUSTRIJU I ENERGETIKU

Đukić B.¹, Smiljanić S.², Tomić M.³, Došić A.⁴

¹ Faculty of Technology, Zvornik², Faculty of Technology, Zvornik

³ Faculty of Technology, Zvornik⁴, Faculty of Technology, Zvornik

¹ Tehnološki fakultet Zvornik, ² Tehnološki fakultet Zvornik,

³ Tehnološki fakultet Zvornik, ⁴ Tehnološki fakultet Zvornik,

e-mail: hemingbg@scnet.rs; slavkosm@gmail.com;

mtomicc@gmail.com; aleksandar.dosic@gmail.com;

Abstract

Preparation of water for the industry and energy sector is of great importance because without high quality preparation there is no high quality production, especially now that high pressure boilers are used in energy sector. Preparation of water for other industrial uses also demands higher quality. This paper covers technologies and methods of water preparation for areas which we think have the most room for development, having in mind our circumstances. Areas, whose basics are covered here, and which should, in our opinion, develop further are: membrane technology, ion exchange, removal of dissolved gases from water and open circular cooling systems.

Key words: membrane technology, ion exchange, gases, cooling system

Izvod

Priprema vode za industriju i energetiku je veoma važno. Jer, bez kvalitetne pripreme nema ni kvalitetne proizvodnje, posebno danas kada se u energetici primjenjuju kotlovi sa visokim pritiscima. Priprema vode za druge industrijske namjene ,takođe, zahtjeva pooštavanje kvaliteta. U ovom radu obuhvaćene su tehnologije i postupci u pripremi vode za područja, gdje smatramo da u našim uslovima ima najviše prostora za razvoj .Područja koja su, u najkraćim crtama obrađena, a za koja smatramo da se u našem području treba da razvijaju su: membranska tehnologija, jonska izmjena, uklanjanje rastvorenih gasova iz vode i otvoreni kružni rashladni sistemi.

Ključne riječi: membranska tehnologija, jonska izmjena, gasovi, rashladni sistem

1. Uvod

Voda je najrasprostranjenija materija na zemlji. Ona pokriva oko $\frac{3}{4}$ zemljine površine. Voda je osnov života, u njoj su nastali organizmi koji su se preselili na kopno donoseći vodu sa sobom.

Uloga vode u biologiji, hemiji, energetici, tehnologiji i uopšte u životu je toliko velika da je vječna inspiracija naučnika i istraživača raznih disciplina.

Voda ima veći sadržaj toplote (specifična toplota) od svih drugih materija, tj. za njeno zagrijavanje po jedinici treba dovesti najviše toplote zato što voda za isparavanje zahtijeva najveću količinu energije, ali i za kondenzaciju daje najveću količinu toplote. Zbog tih osobina voda je efikasan medijum za prenos energije u industriji i energetici.

Smrzavanje vode je različito od drugih tečnosti. Stvoreni led ima manju gustinu od tečnosti i pliva na površini. Ova pojava omogućuje život u rijekama i jezerima. Gustina vode se povećava do temperature 4 °C, a na nižim temperaturama gustina vode se smanjuje.

Za izučavanje vode uzima se molekul vode. Formula vode je jednostavna H₂O, ukazuje na sastav i molekulsku masu, ali ne i na njene izuzetne osobine, koje proizilaze iz rasporeda atoma u molekuli i odnosa molekula. Dva atoma vodonika smješteni su na 105 ° sa jedne i druge strane atoma kiseonika, tako da je molekul vode asimetričan, pozitivno naelektrisan na strani vodonika, a negativno na strani kiseonika. To je razlog da se kaže da je voda bipolarna, tako da pri spajanju molekula vodonik jednog molekula privlači kiseonik susjednog molekula. Povezivanje molekula u grozdove koje proističe iz sile privlačenja naziva se vodonična veza. Za kidanje vodonične veze i oslobađanje molekula vode za formiranje pare potrebna je mnogo veća energija nego za druga jedinjenja [1].

Za praktične svrhe ili konkretnoj primjeni treba napraviti podjelu voda. Podjela se može sačiniti na više načina mi ćemo prikazati podjelu koja se najčešće koristi:

- Po mjestu pojave u prirodi: atmosferska, podzemna, površinska, kristalna, hidrataciona.
- Po stepenu prečišćenosti: sirova, čista, omekšana, kondenzat, dekarbonizovana, demineralizovana, deferizovana, demanganizovana, otpadna voda.
- Po upotrebi: voda za parne kotlove, hlađenje, pranje, tehničke procese, piće i dr.

Kod podjele voda može se ići i u detaljnije podjele.

Potrebe vode za industriju i energetiku zahvaćene iz prirode, bilo podzemne ili površinske, u najvećem broju slučajeva ne mogu se bez pripreme koristiti.

U ovom radu biće obuhvaćeni samo neki postupci i tehnike koje se koriste u pripremi vode, a da kod nas nisu dovoljno zastupljeni i gdje u narednom periodu treba očekivati veću pažnju i angažovanost.

To se odnosi na: korišćenje membranske tehnologije, jonska izmjena, uklanjanje rastvorljivih gasova iz vode i tretman rashladne vode u otvorenim kružnim rashladnim sistemima.

Naravno, ovim ne isključujemo ni druge postupke u pripremi vode.

2. Membranska tehnologija

Jedna od novijih tehnologija koje nalaze sve širu primjenu u pripremi vode za piće i u obradi voda su membranski procesi. Ovi procesi se već nekoliko decenija koriste za desalinizaciju morskih i slanih voda, a od ranih osamdesetih i za uklanjanje suspendovani i rastvorenih materija iz podzemnih i površinskih voda. Membranska filtracija polako istiskuje u praksi do sada dominantne tehnologije flokulacije, jonske izmene i druge zahvaljujući mnogo boljim

tehnološkim karakteristikama kao što su kvalitet obrađene vode, jednostavnost procesa, sposobnost obrade različitih tipova voda, smanjena upotreba kemikalija, smanjenje dimenzija postrojenja itd. Efikasnost, pouzdanost i relativno niski eksploatacioni troškovi prečišćavanja uticali su na sve masovniju primjenu membranskih sistema.

Upotreba membrana odnosno membranske filtracije, zauzela je posljednjih nekoliko decenija vrlo važno mjesto u tehnologiji vode i danas se upotrebljava za veliki broj procesa obrade vode.

U ovom dijelu će biti dati osnovni principi i definicije koje karakterišu ove separacione procese, prikaz osnovnih membranskih procesa koji se koriste u tehnologiji vode i pregled osnovnih izvedbi membranskih modula.

Hronologija pripreme membranskih separacija u obradi vode. Membranski procesi su svi oni procesi koji se odvijaju na membrani ili posredstvom membrane. To su procesi zasnovani na selektivnoj propustljivosti membrane, biološki procesi uz pomoć mikroorganizama ili enzima koji su zadržani ili imobilisani na membrani, adsorpciji na adsorbentu koji je zadržan na membrani ili od strane same membrane. Koja će materija biti propuštena, a koja neće zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika te materije, od dimenzija pora i elektro-hemijskih svojstava membrane.

Iako poznavanje principa membranske filtracije seže daleko u prošlost šira upotreba membrana ograničena je na posljednjih 40-tak godina. Prve sintetičke membrane od nitro celuloze pojavile su se početkom XX vijeka i nisu imale komercijalnu upotrebu već su korišćene u naučno-istraživačke svrhe. 1920-tih pojavile su se i prve membrane na bazi celuloznog acetata. Prvu široku primjenu membranske tehnologije su našle nakon II svjetskog rata [2].

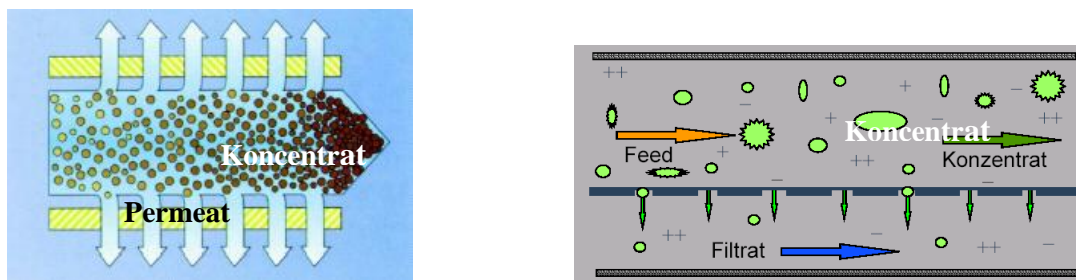
Ipak do 1960. godine membrane su korišćene prvenstveno u naučno-istraživačke svrhe, jer su bile preskupe, prespore, nepouzdana i nedovoljno selektivne. Pored toga problemi zaprljanosti membrane i odlaganja koncentrata dovodili su do relativno visokih troškova i do ograničene upotrebe membranskih sistema. Poboljšanja novijeg datuma učinila su membranske separacije praktičnim i omogućila njihovu široku upotrebu u proizvodnji vode visoke čistoće, desalinizaciji i obradi efluenta.

Glavno unapređenje membrana izveli su Loeb i Sourirajan ranih 1960-tih proizvevši pouzdanu, vrlo tanku membranu ($< 0,5 \mu\text{m}$), na mnogo debljem i poroznijem sloju koji je služio kao nosač membrane, za reverznu osmozu koja je mogla ostvariti veliki protok vode po jedinici površine membrane.

U periodu od 1960. ÷ 1980. membrane su postupno ulazile u tehnologiju vode, prvo kao proces za desalinaciju morske vode, ali uskoro i za mnoge druge procese. Razvijeni su tipovi pakovanja membrana u membranske module kao što su spiralni namotaj, šuplja vlakna i drugi. Do 1980. reverzna osmoza, ultrafiltracija i mikrofiltracija i elektrodijaliza postale su standardni procesi primijenjeni širom svijeta, a krajem 1980-tih razvijena je nanofiltracija kao granični proces između reverzne osmoze i ultrafiltracije .

U najjednostavnijem slučaju membrane djeluje kao porozna prepreka. Molekuli vode prolaze kroz membranske otvore zahvaljujući diferencijalnom pritisku. Broj otvora po jedinici površine i njihova forma mogu značajno da variraju, utičući na proizvodnost i kvalitet. Membrane mogu biti napravljene od različitog materijala kao što su celulozni acetati i poliamidi.

Važno je napomenuti da se pri membranskim filtracijama u pravilu vođeni medij razdvaja na dva dela: permeat ili dio koji je prošao kroz membranu i koncentrat odnosno dio vode u kojem zaostaju koncentrovane rastvorene supstance (slika 2.1).



Slika 2.1: Šematski prikaz razdvajanja permeata (filtrata) i koncentrata pri propuštanju vode kroz membranski modul [3]

Tabela 2.1: Veličine pora, raspon transmembranskih pritisaka i flukseva za različite membranske procese [4]

Proces	Veličina pora (nm)	Pritisak (bar)	Fluks ($\text{l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
Mikrofiltracija (MF)	> 100	0,1 ÷ 2	> 50
Ultrafiltracija (UF)	5 ÷ 20	1 ÷ 5	10 ÷ 50
Nanofiltracija (NF)	1 ÷ 5	5 ÷ 20	1,4 ÷ 12
Reversna osmoza (RO)	< 1	10 ÷ 100	0,05 ÷ 1,4

Primjena membranskih procesa. Zahvaljujući svojim dobrim eksploatacionim osobinama membranske tehnologije se široko koriste u pripremi i obradi vode.

Prednost membranskih procesa nad ostalim procesima u tehnologiji vode je u tome što proces troši vrlo malo kemikalija ili ih uopšte ne troši i što se na malom prostoru mogu obraditi velike količine vode, a dobijena voda je vrlo visokog kvaliteta.

Nedostaci membranskih procesa su što voda prije dolaska na membranu mora biti prethodno obrađena, tj. iz nje trebaju biti uklonjene grube i koloidne disperzije, kao i dio soli koji mogu stvarati naslage na membrani, a često je prisutan i problem zbrinjavanja koncentrata koji ponekad može ugroziti izvodljivost i isplativost membranskog procesa.

U tabeli 2.2. navedene su mogućnosti primjene membrana u tehnologiji vode.

Tabela 2.2: Moguće primjene membranskih separacionih procesa [5]

Membranski proces	Primjena
Mikrofiltracija (MF)	Prečišćavanje otpadnih voda, dezinfekcija vode, predtretman u prečišćavanju voda, prehrambena industrija, industrija boja, elektronska industrija
Ultrafiltracija (UF)	Vodosnadbjevanje, prečišćavanje otpadnih voda, mliječna industrija, industrija pića, farmaceutska industrija, separacija vode od sirove nafte, separacija ekstrakata voća i povrća, uklanjanje organskih molekula veće mase iz vode, uklanjanje koloida (gvožđe, silikati), dezinfekcija
Nanofiltracija (NF)	Vodosnadbjevanje, prečišćavanje otpadnih voda za potrebe vodosnadbjevanja, delimično mekšanje vode, uklanjanje organskih supstanci iz površinske vode
Reversna osmoza (RO)	Desalinizacija morske vode, prečišćavanje otpadnih voda, priprema vode za piće, prehrambena industrija, priprema vode u elektronskoj i farmaceutskoj industriji, dobijanje procesne vode visokog kvaliteta

Zastupljenost membranske obrade vode kod nas je veoma mala, s obzirom na mogućnosti a i potrebe, u budućnosti treba očekivati mnogo veću primjenu.

3. Jonska izmjena

Proces primjene jonoizmjenjivačkih masa prisutna je u poslednjih 60 godina, s tim da je u dugom periodu bila isključivo u pripremi vode za kotlove. Danas se jonske mase koriste oko 70% za energetiku a oko 30% za drugu industriju. Međutim, za potrebe energetike razvili su se novi postupci, protivstrujno regenerisanje, kao i monodisperzne mase koje daju značajno bolje rezultate. S obzirom na činjenicu da se u dvije termoelektrane u R. Srpskoj ovi postupci ne primjenjuju, to ćemo ih u najkraćem crtama opisati.

Sisteme linija za demineralizaciju možemo klasifikovati prema savremenosti na procese:

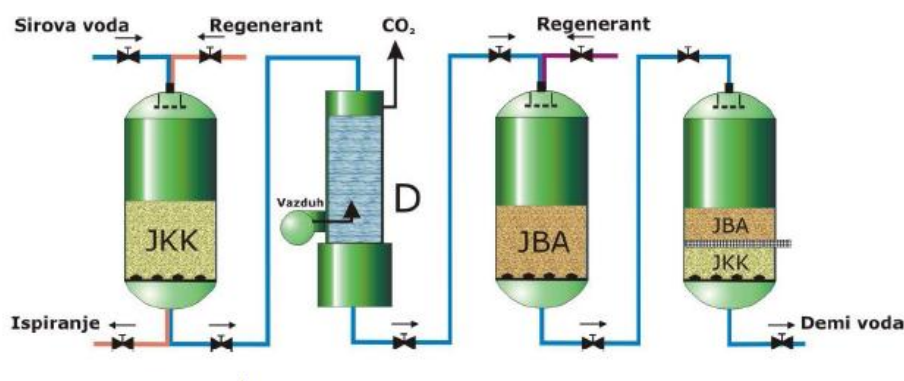
- prve generacije (istostrujni proces),
- procese druge generacije (proces sa protivpritiskom), i
- procese treće generacije (proces u fluidizovanom sloju) [6].

U zapadnoevropskim zemljama samo stara i manja postrojenje kao i omekšivači rade u istostrujnom sistemu. U zemljama istočne Evrope, Sjedinjenim Državama i Aziji postrojenja koja rade u protivstrujnom sistemu su široko rasprostranjena i najčešće se sreću u termoelektranama.

Istostrujni sistem. Ovaj sistem je klasičan i podrazumjeva ulaz sirove vode na vrhu kolone, a izlaz obrađene vode na dnu kolone. U istom smjeru protiče rastvor za regeneraciju u toku regeneracije jonoizmjenjivačkih masa kao što je to prikazano na slici 3.1. Ovakva konstrukcija postrojenja projektovana je šezdesetih godina XX vijeka, a karakteriše ga visoka potrošnja hemikalija za regeneraciju.

Karakteristike istostrujnog sistema su sledeće:

- velika potrošnja vode za ispiranje masa,
- velika količina otpadne vode,
- poslije svakog radnog ciklusa mora se raditi povratno pranje jonoizmjenjivačke mase,
- slaba iskorišćenost zapremine posude (potrebno je 100 % slobodnog prostora za povratno pranje),
- dugotrajna regeneracija, i
- visok stepen propuštanja jona [6].



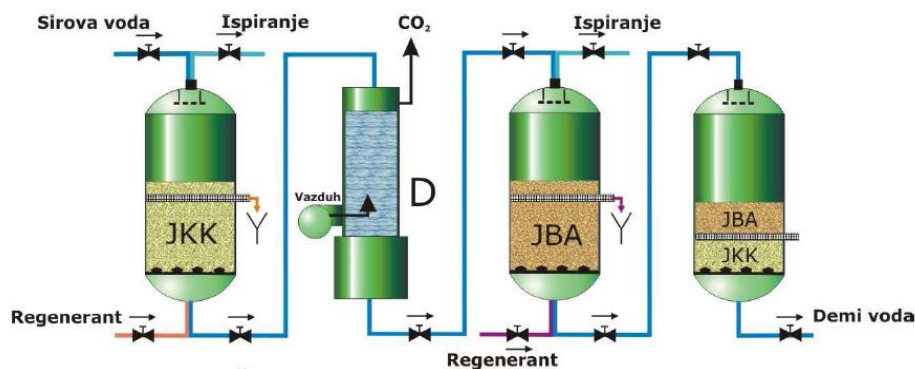
Slika 3.1: Šema istostrujnog sistema linije za demineralizaciju

Tokom rada ovakvih kolona jonoizmjenjivačka masa se sabija i raste diferencijalni pritisak u koloni. Gornji sloj mase se zasićuje dok donji sloj ostaje nedovoljno iskorišćen. Ovakav način rada podrazumjeva veću potrošnju regeneranta kao i vode za ispiranje tako da ovaj sistem rada kolone nije ekonomičan.

Prednosti ove konstrukcije su u tome što se može vršiti povratno pranje mase, a i protok vode može varirati od 0 ÷ 100 % projektovanog protoka bez uticaja na kvalitet proizvedene vode.

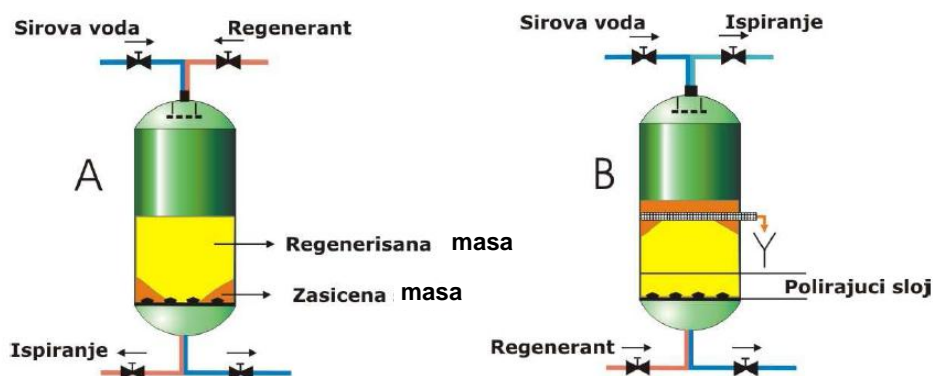
Protivstrujni sistem. Sa stanovišta kvaliteta efluenta istostrujni sistem omogućava kvalitetnu jonsku izmjenu ali je ekonomski aspekt rada neodgovarajući. To je bio osnovni razlog iznalaženja ekonomičnijih sistema za jonsku izmjenu. Značajan korak u razvoju bio je uvođenje kontrastrujnog sistema. Kontrastrujni sistem sa povratnim pritiskom je opšte prihvaćen sistem. Kod ovog tipa sirova voda ulazi u kolonu odozgo kao i kod istostrujnih sistema, dimenzije kolone su iste, jedino što se kolone regenerišu ulaskom rastvora odozdo na gore.

Kao što se može videti na slici 3.2. ovakav način rada zahtjeva kolektorski sistem koji se nalazi na sredini kolone. Iz tehničkih razloga kolektor je prekriven sa oko 200 mm neaktivne mase. Vazduh ili voda se koriste za stvaranje pritiska na pomenuti sloj neaktivne mase da bi se obezbijedilo da jonoizmjenjivačka masa ostane na mjestu tokom kontrastrujne regeneracije i istiskivanja rastvora. Završno ispiranje sa demineralizovanom vodom (ili dekatjonizovanom vodom u slučaju katjonske mase) radi se u istom smjeru kao i kod istostrujnog rada, znači odozgo na dole i to velikom brzinom. Za ispiranje katjonske mase dovoljna je voda iz koje su uklonjeni katjoni, dok je za ispiranje anjonske mase neophodna demineralizovana.



Slika 3.2: Šema kontrastrujnog sistema linije za demineralizaciju

Značajna prednost ovakvog sistema jonoizmjenjivača je postojanje sloja za poliranje (donji sloj koji leži na ploči sa diznama) jer on omogućuje kvalitetan efluent. Važno je obezbijediti da finalni sloj za poliranje jonoizmjenjivačke mase ne bude iscrpljen ili fizički uništen tokom faza regeneracije, slika 3.3. Kod istostrujne regeneracije najslabije regenerisan sloj mase je upravo onaj sa kojim je efluent u kontaktu prije napuštanja kolone, slika 3.3 a. Kod protivstrujne regeneracije upravo je taj sloj najbolje regenerisan i naziva se polirajući sloj, slika 3.3 b.



Slika 3.3: Prikaz stanja zasićenja mase poslije regeneracije kod istostrujnog sistema, A i kod protivstrujnog sistema, B

Osim prednosti koje se ogledaju u niskoj potrošnji regeneranta i kvalitetu tretirane vode ovaj sistem ima i svoje negativne strane:

- u toku punjenja kolone regenerantom vrši se selektivno pakovanje zrna mase u sloju za poliranje pa se finije čestice podižu u gornje slojeve mase,
- kolektorski sistem na sredini kolone ometa uniformni protok vode,
- poslije nekoliko ciklusa sloj mase koji se nalazi odmah do kolektora postaje gušći usled neuniformnog pakovanja (reklasifikacije) što, takođe, ometa protok vode. Zbog toga se poslije nekoliko ciklusa preporučuje povratno pranje kolone. To uzrokuje pomijeranje i ponovnu reklasifikaciju sloja za poliranje. Kako je ovaj sloj veoma važan za funkcionisanje kontrastrujnih sistema, neophodno je nakon povratnog pranja povećati količinu regeneranta kako bi se obezbijedio isti kvalitet tretirane vode,
- kod procesa istiskivanja potrebno je regenerant sa velikom gustinom istisnuti smjerom odozdo na gore što zahtjeva veće količine vode za ispiranje. Kako je to već obrađena voda povećavaju se troškovi funkcionisanja kontrastrujnih sistema.

Sistemi fluidizovanog sloja. Fluidizacija je stanje dvofaznog sistema u kome se sloj čvrstih čestica, u kontaktu sa fluidom dovodi u stanje slično kapljici koja ključa. Sistem u kome čvrste čestice u kontaktu sa fluidom prelazi u stanje u kome dobija neka svojstva fluida. Tokom fluidizacije dolazi do međusobnog miješanja čestica koje čine čvrstu fazu, čvrstih čestica i fluida.

Monodisperzne jonoizmjenjivačke mase. Heterodisperzne mase sa proizvode polimerizacijom zrna u vodenoj fazi u reaktorima sa mješalicama. Posledica tog načina proizvodnje je Gausova raspodjela veličine zrna jonoizmjenjivačke mase.

Monodisperzna mase se polimerizuje injektiranjem u reaktor što omogućava da 90 % formiranih zrna budu iste veličine, odnosno preciznije da 90 % zrna ima odstupanje u veličini zrna ne veća od 0,05 mm. To predstavlja koeficijent uniformnosti $< 1,1$.

Kao posledica novog načina proizvodnje zrna monodisperznih masa imaju nešto izmjenjenu strukturu polimera.

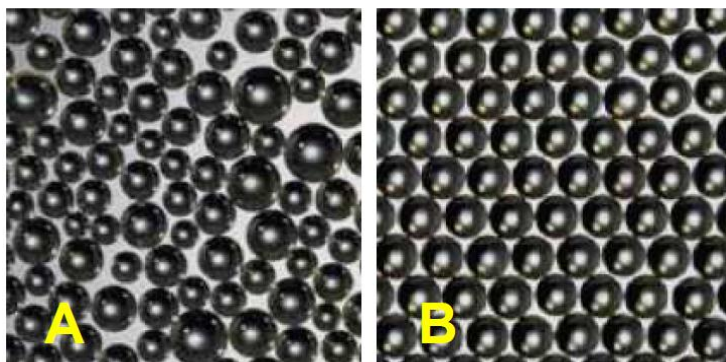
Slika 3.4 pokazuje takozvanu interpenetrirajuću mrežu. Vlakna polimerne strukture su u stanju da tolerišu veće mehaničke stresove. Druga prednost ove strukture zrna jonoizmjenjivačke mase je da je veći difuzioni koeficijent tako da je lakši transport jona sa površine u unutrašnjost zrna. To dovodi do bolje izmjene jona.

Konvencionalne heterodisperzne mase imaju zrna veličine $0,3 \div 1,2$ mm dok monodisperzne mase u zavisnosti od tipa $0,55 \div 0,75$ mm [6].



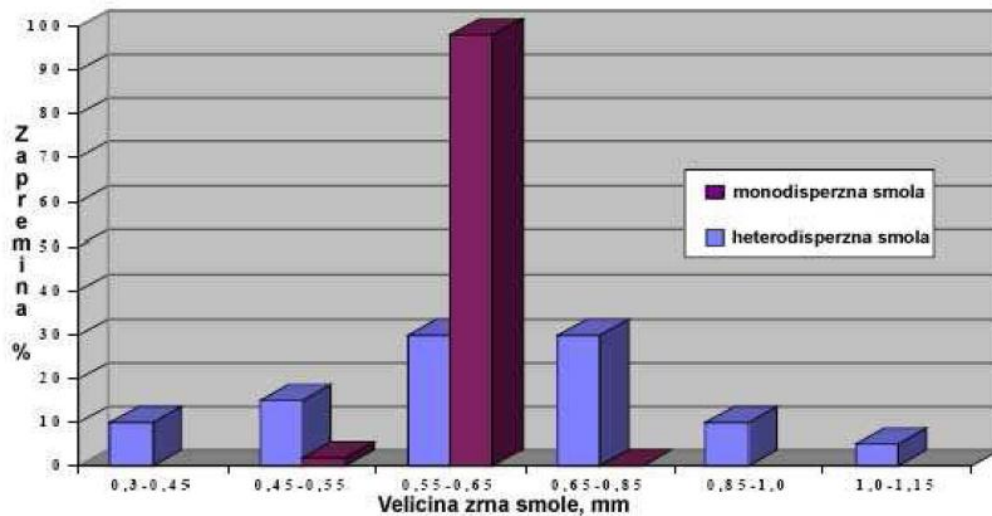
Slika 3.4: Interpenetrirajuća mreža monodisperznih masa

Na slici 3.6 prikazana je razlika u pakovanju heterodisperznih (A) i monodisperznih (B) masa:



Slika 3.6: Razlika u pakovanju heterodisperznih (A) i monodisperznih (B) masa

Na slici 3.7 prikazana je komparativna analiza dimenzija zrna različitih tipova masa.

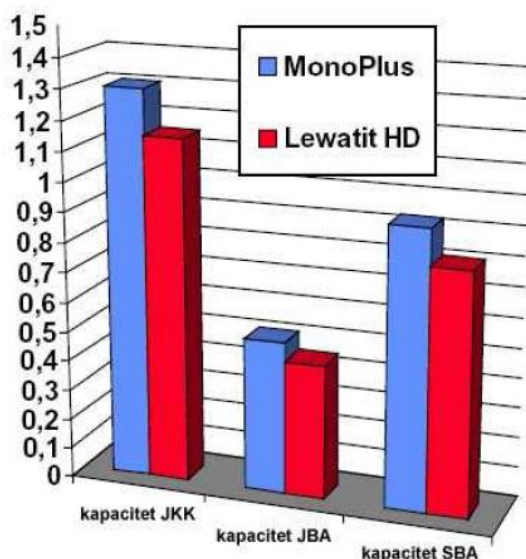


Slika 3.7: Komparativna analiza dimenzija zrna različitih tipova masa.

Prednosti monodisperznih masa su sledeće:

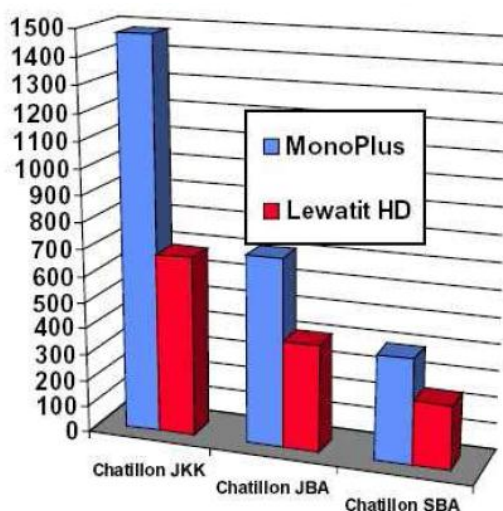
- Dozvoljen veći diferencijalni pritisak (oko 30 %):
 - dozvoljeni veći protoci,
 - dozvoljena veća debljina sloja mase,
- Veći operativni kapacitet (oko 15 %):
 - duže operativno vrijeme rada,
 - bolje iskorišćenje hemikalija za regeneraciju,
- Poboljšana kinetika:
 - veći kapaciteti,
 - smanjeno minimalno kontaktno vrijeme,
 - manje „curenje” jona,
- Lakša ekspanzija mase:
- Lakša separacija u miješanim izmjenjivačima:
 - lakše povratno pranje,
 - potrebna manja količina servisne vode,
 - ušteda vremena.

Operativni kapacitet jonoizmjenjivačkih masa je najbitniji parametar koji definiše kako veličinu tako i funkcionisanje postrojenja za proizvodnju demi vode. Na slici 3.8 može se videti uporedo operativni kapacitet monodisperznih u odnosu na heterodisperzne mase.



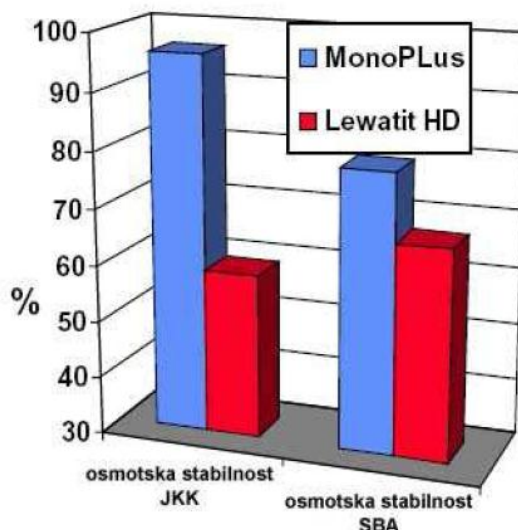
Slika 3.8: Komparacija operativnog kapaciteta monodisperznih i heterodisperznih jako kiselih katjonskih (JKK), jako baznih anjonskih (JBA) i slabo baznih anjonskih (SBA)

Monodisperzne mase mogu da izdrže mnogo veće mehaničke stresove od heterodisperznih, što u praksi znači da mogu da podnesu oko 30 % veći diferencijalni pritisak i dozvoljava veće protoke kroz sloj mase. Chatillon test pokazuje koje opterećenje može da izdrži zrno mase veličine 6 mm prije nego što dođe do pucanja zrna, i pokazuje mehaničku stabilnost mase.



Slika 3.9: Chatillon test monodisperznih i heterodisperznih jako kiselih katjonskih (JKK), jako baznih anjonskih (JBA) i slabo baznih anjonskih (SBA)

Test osmotskog šoka simulira stres koji trpi masa tokom procesa regeneracije. Mijenja se forma katjonske mase iz H u Na oblik, odnosno anjonske iz OH u Cl oblik pri čemu matrica mase trpi veliki pritisak prilikom širenja i skupljanja zrna mase. Na slici 3.10 prikazani su rezultati testa osmotskog šoka poslije 100 skupljanja i širenja zrna poslije čega se mjeri % polomljenih zrna mase.



Slika 3.10: Osmotski test monodisperznih i heterodisperznih jako kiselih katjonskih (JKK) i jako baznih anjonskih (JBA)

Primjena jonoizmjenjivačkih masa. U tabelama 3.1. i 3.2 prikazane su najčešće, i po masi pripreme vode, primjene jonoizmenjivačkih masa. Primjena jonoizmjenjivačkim masa stalno se povećava.

Tabela 3.1: Primjena jonoizmjenjivačkih masa

Postupci	Oblast	Primjena
Priprema vode	Industrijske vode	Omekšavanje
		Dekarbonizacija
		Demineralizacija
		Obrada kondenzata
		Tretman vode statora
		Uklanjanje organskih materija
	Nuklearne elektrane	Demineralizacija
		Obrada kondenzata
		Kondicioniranje primarnog kruga
		Tretman radioaktivnog otpada
		Tretman rashladne vode
		Uklanjanje hidrazina
		Tretman vode statora

Tabela 3.1 - nastavak: Primjena jonoizmjenjivačkih masa

Postupci	Oblast	Primjena
Priprema vode	Voda za piće	Omekšavanje
		Dekarbonizacija
		Uklanjanje teških metala
		Uklanjanje arsena
		Uklanjanje nitrata i arsena
	Ultra čiste vode	Demineralizacija
		Poliranje

Tabela 3.2: Primjena jonoizmjenjivačkih masa u prehrambenoj industriji

Priprema vode i sirovina za proizvodnju u prehrambenoj industriji	Prerada šećera	Obezbojavanje šećernih sirupa
		Demineralizacija šećernih sirupa
		Inverzija šećera
		Hromatografska separacija
		Uklanjanje organskih materija
		Smanjenje formiranja melase
		Ekstrakcija šećera iz melase
	Voćni sokovi	Demineralizacija
		Obezbojavanje
		Poliranje
	Prerada glicerina	Demineralizacija
		Obezbojavanje
	Zaslađivači	Demineralizacija
		Obezbojavanje
		Poliranje
		Hromatografska separacija
	Aditivi	Demineralizacija
		Separacija kiselina
Kataliza i hemijski procesi	Katalizatori	
	Hlor-alkali elektroliza	
	Tretmani u hemijskoj industriji	
	Prečišćavanje hemikalija	
	Prečišćavanje otpadnih voda	
	Ekstrakcija metala	
	Hidrometalurgija	
	Farmacija	

4. Uklanjanje rastvorenih gasova iz vode

Štete od korozije, koje najčešće nastaju u parnim kotlovima, toplanama, kružnim vodovima tople vode i ostalim parovodima, mogu se pretežno pripisati prisustvu kiseonika i slobodne ugljene kiseline.

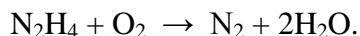
Budući da svaka sirova voda sadrži više ili manje kiseonika i ugljene kiseline (kao slobodnu ili poluvezanu u bikarbonatima), ovi se iz napojne vode moraju što je moguće potpunije odstraniti, ako se voda treba upotrebiti kao napojna voda.

Kiseonik je moguće odstraniti, ili fizičkim metodama (npr. termičkom degazacijom) ili dodavanjem hemikalija ili razumnom kombinacijom oba postupka.

Između svih sredstava za hemijsko vezanje kiseonika, koja se upotrebljavaju kako u zajedničkom djelovanju sa degazerima, tako i u postrojenjima bez degazera, hidrazin (N_2H_4) stoji na prvom mjestu.

Osim što veže kiseonik hidrazin posjeduje i druga važna svojstva kao npr. alkalizuje paru odnosno kondenzat, posjeduje inhibitorsko djelovanje tako da potiskuje stvaranje naslaga na ogrjevnim površinama i poboljšava odmuljivanje gvožđa iz kružnog toka [6].

Hemijska reakcija između hidrazina i kiseonika iz vode je u pojednostavljenom obliku sljedeća:



U stvarnosti reakcija između kiseonika i hidrazina se odvija kompleksno, a na njenu brzinu utiču prije svega: temperatura, višak hidrazina, pH-vrijednost vode, prisutnost i koncentracija katalizatora. Katalitički deluju posebno joni bakra ali i Mn(II)-joni kao i unutrašnje površine samog parnog postrojenja.

Kad je temperatura ispod $60^\circ C$ odvija se vezivanje kiseonika umjerenom brzinom. Kad je temperatura iznad $105^\circ C$ i pH vrijednost od $9,0 \div 9,5$ u roku od $2 \div 3$ sekunde vezan je sav kiseonik.

Hidrazin hidrat $N_2H_4 \cdot H_2O$ aktiviran sa malim procentom organskih materija naziva se Levoxin koji ima značajno bolje performanse od hidrazina.

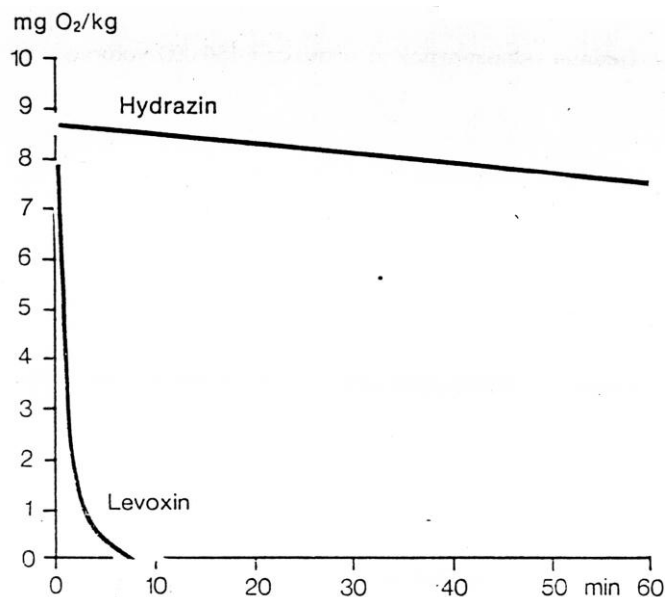
Poboljšani hidrazin prodaje se danas pod komercijalnim imenom Levoxin. Levoxin je slabo žut vodeni rastvor, koji se prodaje sa 15 %, 35 % ili 64 % N_2H_4 i dolazi u trgovinu pod nazivima „Levioxin 15”, „Levioxin 35”, odnosno „Levioxin 64”. Iskustvo sa Levoxin-om dokumentovano je od 1966. godine. Oznaka pored proizvoda znači procenat N_2H_4 , a ostalo voda.

Levioxin inače ima sva poznata svojstva hidrazina tj.

- vezanje kiseonika,
- alkalizirajuće djelovanje,
- inhibitorsko djelovanje, i
- pasivizirajuće djelovanje

Najvažnija mu je prednost u odnosu na neaktivirani hidrazin da 25.100 puta brže reaguje sa kiseonikom od hidrazina.

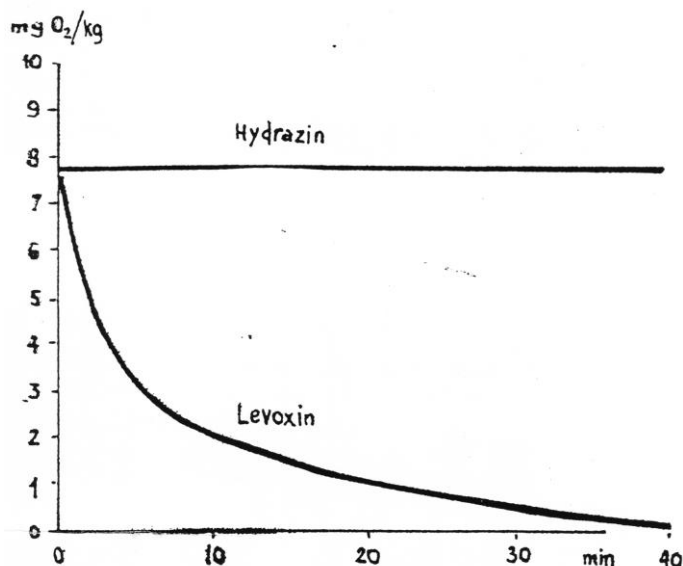
Veoma povišena aktivnost Levoxina vidi se iz dijagrama na slici 4.1.



Slika 4.1: Vezivanje kiseonika pomoću N_2H_4 , demineralizovana voda, $pH = 10$, $20\text{ }^{\circ}C$, $150\text{ mg }N_2H_4/kg$

Kao što se vidi iz gornjeg dijagrama, u uslovima mokrog konzervisanja, uz suvišak od $150\text{ mg }N_2H_4/kg$, kod pH -vrijednosti $= 10$ i uz sobnu temperaturu, vezanje kiseonika sa Levoxinom nastupa u roku od $8 \div 10$ minuta, dok se sa hidrazinom i nakon 60 minuta kiseonik gotovo ništa ne veže.

Kao što se vidi iz dijagrama (na slici 4.2), uz suvišak od $25\text{ mg }N_2H_4/kg$, u obliku Levoxina, kod pH -vrijednosti 10 i uz sobnu temperaturu, oko $8\text{ mg }O_2/kg$ je vezano u roku od 40 minuta, dok se uz hidrazin kiseonik uopšte ne veže. Povećanjem temperature na $60\text{ }^{\circ}C$ uz ostale iste uslove, kiseonik se Levoxinom veže za svega 10 minuta.



Slika 4.2: Vezivanje kiseonika pomoću N_2H_4 , demineralizovana voda, $pH = 10$, $20\text{ }^{\circ}C$, $25\text{ mg }N_2H_4/kg$

Budući da kod energetskog postrojenja uobičajena dozirana količina hidrazina od $100 \div 200\text{ mg }N_2H_4/kg$, sadrži svega $1\text{ }\mu g/kg$ organskog aktivatora, nema nikakve bojazni da se

Levoxin primjeni i za kotlove sa visokim pritiskom. Isto tako je konstatovano da se radi bržeg i efikasnijeg vezivanja kiseonika uz primjenu Levoxina smanjio sadržaj bakra i gvožđa skoro do 10 puta. Uz primjenu Levoxina se često stvara i manje amonijaka, tako da ako se doda Levoxin termički prethodno degaziranoj vodi, sadržaj NH_3 je za $40 \div 50$ % niži u odnosu na doziranje iste količine neaktiviranog hidrazina. Time je smanjena i vodljivost kondenzata.

Hidrazin je toksičan i iritira kožu i sluzokožu. Toksična reakcija se može pojaviti kao rezultat apsorpcije preko kože, udisanja isparenja ili gutanja. Pored toga, hidrazin može da izazove pojačanu osjetljivost.

Smrtna doza oralnim putem kod pacova, izračunata u slučaju 100-procentrnog hidrazina, iznosi 60 mg N_2H_4 /kg tjelesne mase. Rizik opada što je rastvor razredniji. Kod **Levoxina** 64 (udio hidrazina: 64 %) označava se „Otrovno za udisanje, u kontaktu sa kožom i u slučaju gutanja”. Kod **Levoxina** 15 sa udjelom hidrazina od 15 % označava se „Štetno za udisanje, u kontaktu sa kožom i u slučaju gutanja”.

Komisija EU je klasifikovala hidrazin kao „karcinogen 2. kategorije”. To znači da on mora biti označen sa simbolom za opasnost i reći „otrovno” (toxic). On je, takođe, obilježen frazom rizika 45, koja navodi da „može da izazove rak”.

Supstance kategorije 2 su jasno prepoznate kao karcinogene u dugoročnim testiranjima na životinjama, što znači da značajni rizik od raka može da se pretpostavi i kod ljudi. Sa druge strane, epidemiološki testovi rukovanja hidrazinom nisu pokazali neke značajnije stope kancera. Međutim, zbog predostrožnosti, treba izbjegavati bilo kakav kontakt ili udisanje hidrazina zbog jasnih indikacija kod testiranja na životinjama.

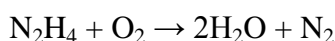
Kod nas se hidrazin svrstava u prvu kategoriju toksičnosti.

Karbohidrazid je, američka kompanija NALCO, prvi put uvela u elektroenergetsku industriju kao bezbjedniju alternativu za hidrazin. On je tad u svom komercijalizovanom obliku bio, a i sad je, bezbjedniji proizvod, koji ne zahtjeva složene, zatvorene sisteme rukovanja i punjenja. Taj komercijalizovani proizvod, takođe, nije obuhvaćen nekolicinom novih zakona o opasnim materijama i odlaganju ambalaže [7].

Karbohidrazid je zauzeo svoje mjesto na tržištu, ne samo zbog pitanja bezbjednosti, nego i zato što je pokazao prednosti u korišćenju. Štaviše, te prednosti su postignute bez nastanka bilo kakvog poremećaja kod uobičajenih propisanih parametara za: kondenzat/napojne vode, kotlovske vode/pare. Pomenute prednosti su sledeće:

- poboljšana reaktivnost sa kiseonikom na niskoj temperaturi,
- značajno smanjena korozija kod svih pred-kotlovskih sistemskih komponenti, kao što su dokazala značajna smanjenja korozije kod transportovanih proizvoda za 50 do 85 odsto,
- smanjene potrebe za hemijskim čišćenjem – posebno kod kružnih jedinica,
- značajno poboljšanje kvaliteta vode za grijanje, uz minimizovanje tog izvora naslaga na turbinama,
- skraćeno vrijeme puštanja u rad nakon kratkih ili dužih perioda pauza u radu (posebno nakon prestanka rada radi održavanja sa karbohidrazidom)

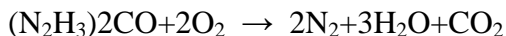
Tokom više od 50 godina karbohidrazid se koristi kao reagens kiseonika u elektroenergetskoj industriji, prvenstveno zato što ne ispušta rastvorene čvrste materije u kotlovski sistem. Njegova direktna reakcija sa rastvorenim kiseonikom se prikazuje uz pomoć sledeće jednačine:



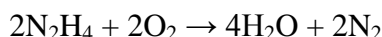
Na Američkoj konferenciji o električnoj energiji 1957. godine, Dikenson, Felgar i Pirš su iznijeli da se gore pomenuta reakcija odvija veoma sporo pri niskim temperaturama uobičajenim za niskotemperaturni kraj elektroenergetskog ciklusa. Kao posledica toga, niskotemperaturni kraj ciklusa je rijetko, ako ikad, potpuno završen kad se koristi hidrazin.

Početak osamdesetih karbohidrazid je uveden u upotrebu u elektroenergetskoj industriji kao zamjena za hidrazin. Karbohidrazid, derivat hidrazina, reaguje sa rastvorenim kiseonikom na dva načina:

Direktna reakcija (ispod 275 F/135 °C):

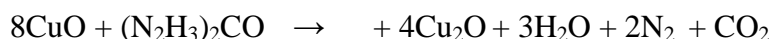
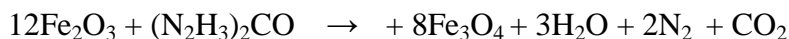


Indirektna reakcija (počev od 275 F/135 °C):



Treba obratiti pažnju na prvu jednačinu, gdje reakcija sa kiseonikom pri niskim temperaturama vrši sama molekula karbohidrazida; nije potrebna konverzija u hidrazin. Pri višim temperaturama, reakcija sa rastvorenim kiseonikom se vrši ili sa karbohidrazidom ili hidrazinom – ili sa oboje – zavisno od vremena zadržavanja, temperature tečnosti i, u određenoj mjeri, metalurgije sistema. U daljem tekstu biće opisani efekti u korišćenju karbohidrazida.

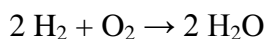
Pasivacija metala. Laboratorijski rad, kao i kasnije iskustvo na terenu, pokazali su da je karbohidrazid izuzetno efikasan pasivator metala. Reakcije pasivacije karbohidrazida mogu da se prikažu pomoću sledećih formula:



NALCO-vi pokazatelji u korišćenju karbohidrazida za smanjenje kiseonika u vodi poređeni su sa upotrebom hidrazina, a ne Levoxina, što nije realno. Upotreba Levoxina i karbohidrazida su približni. Razlika je u toksičnosti Levoxina kod većih koncentracija. Međutim, i karbohidrazid kad se raspadne na hidrazin isto tako je štetan. Prednost u korišćenju karbohidrazida su u tome što on nije toksičan u fazi pripreme za potrošnju. Njegove slabosti su što reaguje na većim temperaturama i kao produkt stvara CO_2 , koji djeluje korodivo. Za neutralizaciju CO_2 dodaje se NH_3 . Danas se karbohidrazid u pripremi vode koristi sa oko 20 %, a 80 % Levoxin.

Njemačka kompanija BAYER razvila je postupak uklanjanja kiseonika iz vode katalitičkom metodom. Postupak je razvijen 80-tih godina prošlog vijeka i poluindustrijska postrojenja su potvrdila efikasnost.

Sistem katalizatora sastoji se u aktiviranju jonoizmjenjivačke mase paladijumom. Voda sa sadržajem kiseonika prolazi kroz aktiviranu jonsku masu u koju se ubacuje vodonik. Vodnik na katalizatoru reaguje sa kiseonikom:



Naravno da je katalitički proces mnogo složeniji ali nemamo detaljnije informacije. Zna se da je jedna aktivirana masa u poluindustrijskom pogonu „odradila” 30 godina bez regeneracija. Očekuje se komercijalna realizacija ovog postupka.

Nedostatak postupka katalitičkog uklanjanja kiseonika iz vode je u potrebnom obezbjeđivanju vodonika iz nekog izvora.

5. Rashladni sistemi

U industriji i energetici neophodno je hlađenje. Kod energetike (termocentrale) hladi se para poslije turbine u kondenzatoru, a u procesnoj industriji vrši se hlađenje određenih medijuma. Potrebe za hlađenjem su porasle pedesetih godina prošlog vijeka, naglim porastom industrijske proizvodnje. Hlađenje se vrši preko rashladnih sistema. U osnovi prisutna su tri tipa rashladnih sistema: protočni, otvoreni cirkulacioni i zatvoreni cirkulacioni.

S obzirom na važnost ovdje će bit obrađeni samo otvoreni cirkulacioni sistemi.

Otvoreni cirkulacioni rashladni sistemi su danas najzastupljeniji u industriji. Ovi sistemi su heterogeni, kad analiziramo slijedeće uslove rada:

- kvalitet rashladne vode tokom rada varira; hemijski sastav, pH, koncentracija rastvorenih gasova i sl.
- kvalitet konstrukcionih materijala u izmjenjivačima toplote nije isti; ugljenični, legirani čelici, bakar, i dr.
- termodinamički kriterijumi osciliraju; temperature, količine toplote,
- hidrostatički kriterijumi su različiti, jer su izmjenjivači toplote na različitim kotama,
- hidraulički uslovi su različiti zbog različitih prečnika rashladnih cijevi i dr.

Sve ovo ukazuje na potrebu kvalitetnog stručnog pristupa, kako kod projektovanja rashladnih sistema, tako i kod eksploatacije.

Prikazani cirkulacioni sistem rashladne vode je otvoren na rashladnom tornju, gdje se ubacuje vazduh sa gasovima iz okoline, čija je funkcija razmjena toplote. Ubačeni vazduh preuzima toplotu od vode koja se dovodi u toranj. Dovođenje vazduha u rashladni toranj je moguće pomoću ventilatora - prinudna ventilacija - ili prirodnom cirkulacijom, npr. kod tornjeva u sa odgovarajućom visinom i promajom [8].

Kvalitetan rad rashladnog sistema je vrlo važan za jedan proizvodni pogon, jer je na taj način moguće obezbijediti kontinuitet proizvodnje, povoljnija iskorišćenja sirovina i energije, bolji kvalitet proizvoda, veću i ekonomičniju proizvodnju.

Pod otvorenim cirkulacionim sistemima podrazumijeva se:

- Rashladni toranj veličine prema potrebi, izrađen od betona, čelika ili drugog materijala sa punilom od plastičnog saća ili nekog drugog materijala, ugrađenim ventilatorom za ubacivanje vazduha ili dovoljne visine i konstrukcije da se može obezbijediti kvalitetna promaja,
- Bazena za prihvatanje ohlađene vode, gdje se vrši dreniranje mulja i u koji se dodaju hemikalije potrebne za obradu vode,
- Pumpi za doziranje raznih hemikalija: podešavanje pH, inhibitora i dr.,
- Pumpi za cirkulaciju rashladne vode iz bazena u rashladni sistem,
- Cijevni sistem od cirkulacione pumpe do izmjenjivača ili kondenzatora i povrat na rashladni toranj sa pripadajućom armaturom i instrumentacijom.

U otvorenom kružnom rashladnom sistemu javljaju se tri osnovna problema koje treba riješiti: korozija, neorganski depoziti, biološki depoziti. Prva dva problema rješavaju se

doziranjem odgovarajućih inhibitora a biološki depoziti rješavaju se dodacima biocida i algicida. Naravno da ima i drugih faktora koji utiču na procese u rashladnim sistemima kao napr. pH, koncentracija soli, temperature i dr.

Inhibitori koji se koriste za kontrolu korozije i za kontrolu stvaranja inkrustacije poslednjih dvadeset godina razvijeni su na zavidnom nivou. Dogle, biocidi i algicidi koji se koriste uglavnom su na bazi natrijum hipohlorita.

Međutim, dva pogona približnog proizvodnog kapaciteta jedan ima kvalitetniju sirovinu vodu od drugog, međutim, drugi pogon ima utrošak hemikalija oko 2 puta manji. Koji je razlog? Prvi pogon ima stepen ugušćenja rashladne vode (odnos rashladnih soli u sistemu u odnosu na rastvorene soli u vodi za nadopunu) 1,5 a drugi pogon 3. Rezultati korozije i kamenca su približno isti. Ovdje ne želimo izvlačiti zaključke osim da se u oba pogona mora više stručno raditi, a posebno u prvom.

Zaključak

Priprema vode za industriju i energetiku je izuzetno važan segment proizvodnje. U zavisnosti od kvaliteta pripreme vode zavisi i proizvodna efikasnost postrojenja.

U ovom radu obrađeni su procesi: membranski, jonoizmjenjivački, uklanjanje gasova iz vode i obrada vode u rashladnim sistemima.

Smatramo da su navedeni postupci najvažniji u pripremi vode gdje se u narednom periodu na našem području može i treba raditi t.j. usavršavati. Ovim se, naravno, ne isključuju ni druga područja u pripremi vode.

Literatura

1. Nalkov priručnik za vodu, Novi Sad 2005. st. 11,12
2. Murdel. M., „*Basic Principles of Membrane Technology*”, Springer, 1996.
3. Baker. R.W., „*Membrane Technology and Applications*”, John Wiley and Sons, 2004.
4. Noble. R.D., Stern. S.A., „*Membrane Separations Technology: principles and applications*”, Elsevier, Amsterdam, 2003.
5. Rushton. A., Ward. A.S., Holdich. R.G., „*Solid-Liquid Filtration and Separation Technology*”, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
6. BAYER, Savjetovanje o jonskim izmjenama - tehničke informacije, Kladovo 2010.,
7. NALCO - tehničke informacije 2010.
8. Đukić B, Gligorić M, Smiljanić S, „*Priprema vode za industriju i energetiku*”, Zvornik 2011.,



THE INFLUENCE OF CURRENT DENSITY ON CHROMIUM PLATING

UTICAJ GUSTINE STRUJE NA ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE PREVLAKA HROMA

M. Jotanović¹, M.V. Tomić¹, M.G. Pavlović¹, Lj.J. Pavlović², B. Đukić¹

¹University of Eastern Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska

²University of Belgrade, IHTM – Centre for Electrochemistry, Belgrade, Serbia,

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska

²Univerzitet u Beogradu, IHTM – Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, Beograd, Srbija

E-mail: mtomicc@yahoo.com

Abstract

The effect of current density during electrochemical deposition of chromium coatings on the cathodes of copper was investigated. Chromium coatings were deposited galvanostatically from three baths: I) $250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 2 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, II) $250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 2.5 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ and III) $250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 3 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. The current densities at deposition from chromic acid plating baths were: 10 A/dm^2 , 15 A/dm^2 and 30 A/dm^2 at a temperature of 45°C . Increasing deposition time from 5 to 15 min, led to decrease in current efficiency, for all three baths. In all experiments, the average speed of depositions, regardless of the concentration of sulfuric acid, increases with increase in current density. However, average plating speeds are approximately the same for the baths II and III, for the same deposition time, at the same current densities. In this regard, increase in the concentration of sulfuric acid above 2.5 g/dm^3 is not justified, because it does not increase its catalytic effect on the deposition of chromium coatings.

Key words: electrochemical deposition, chromium plating, catalytic effect, current efficiency

Izvod

Ispitivan je uticaj gustine struje pri elektrohemijском taloženju prevlaka hroma na katodama od bakra. Prevlake hroma taložene su galvanostatski iz tri sulfatna kupatila: I) $250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 2 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, II) $250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 2.5 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i III) $250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 3 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Pri taloženju prevlaka korišćene su gustine struje 10 A/dm^2 , 15 A/dm^2 i 30 A/dm^2 , pri temperaturi kupatila od 45°C . Sa produženjem vremena taloženja od 5 do 15 min, dolazi do smanjenja iskorišćenja struje, za sva tri ispitivana kupatila. U svim eksperimentima, srednja brzina taloženja prevlaka hroma, bez obzira na koncentraciju sumporne kiseline, raste sa porastom gustine struje. Međutim, srednje brzine taloženja približno su iste za kupatila II i III, za ista vremena taloženja, pri istim gustinama struje. S tim u vezi, povećanje koncentracije sumporne kiseline iznad 2.5 g/dm^3 nije opravdano, jer se ne povećava njeno katalitičko dejstvo pri taloženju prevlaka hroma.

Ključne riječi: elektrohemijско taloženje, hromiranje, katalitičko dejstvo, iskorišćenje struje

UVOD

Metalne prevlake nanose se hemijskim ili elektrohemijskim putem na metalne ili nemetalne površine u cilju zaštite njihovih površina od korozije. Veoma često metalne prevlake se nanose i u dekorativne svrhe kao i sa ciljem poboljšanja površinskih osobina materijala na koji se nanosi metalna prevlaka. Nanošenjem relativno tankih slojeva dobija se proizvod bitno izmenjenih karakteristika površine. Zahvaljujući tome, pojedini predmeti mogu da se izrađuju od jeftinijih metala i legura, čije se fizičko-hemijske osobine i estetski izgled naknadno poboljšavaju, prevlačenjem pogodnom metalnom prevlakom.

Prevlake hroma se često sreću u praksi zbog svojih karakterističnih osobina [1-4]. Veoma su postojane prema atmosferskoj koroziji pri normalnim i povišenim temperaturama, poseduju izuzetnu tvrdoću i otporne su na habanje, imaju mali koeficijent trenja i mogu se dobijati sjajne i bez naknadne obrade.

Zahvaljujući ovim osobinama, razlikuju se tri vrste hromnih prevlaka [1-7]:

1. Dekorativne hromne prevlake, koje se obično nanose na prevlake bakra, nikla, cinka i mesinga da bi se predmet ukrasio i zaštitio od korozije;
2. Tvrde hromne prevlake, čiji je cilj da se poveća trajnost površine predmeta koji su izloženi habanju (klipovi, rezni alati i dr.) ili se ovakve prevlake koriste da se ishabani delovi mašina ili alati dovedu na prvobitne mere. Elektroliti za taloženje tvrdih prevlaka hroma su slični onima za sjajno hromiranje, samo što se koriste razblaženiji rastvori. Kupatila za tvrde hromne prevlake, za razliku od kupatila za zaštitno - dekorativne prevlake hroma; trebaju da podnesu rad pri visokim gustinama struje, koje su sposobne da daju taloge znatne debljine i izuzetne tvrdoće;
3. Porozne hromne prevlake, koje su namenjene površinama koje se u eksploataciji podmazuju uljima.

Kvantitativni sastav kupatila i radni uslovi određuju koja će se vrsta prevlake dobiti. U toku eksperimentalne izrade ovog rada su korišćena tri kupatila različitih sadržaja sumporne kiseline, koja ima katalitičko dejstvo prilikom taloženja hroma [1,3,5,8].

Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja gustine struje i vremena taloženja na iskorišćenje struje, debljinu elektrohemijskih prevlaka hroma i brzinu taloženja.

EKSPERIMENTALNI DEO

Za elektrohemijsko taloženje prevlaka hroma ispitivana su tri elektrolita čiji se kvantitativni sastav razlikuje u koncentraciji sumporne kiseline, dok je koncentracija CrO_3 bila ista u sva tri kupatila [1,3,5]:

Kupatilo I: $250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 2.0 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

Kupatilo II: $250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 2.5 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

Kupatilo III: $250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 3.0 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

Za spravljanje kupatila korišćene su hemikalije p.a. čistoće i destilovana voda. Elektrohemijske prevlake hroma taložene su galvanostatski u vremenu od 5 min, 10 min i 15 min, pri gustinama struje 10 A/dm^2 , 15 A/dm^2 i 30 A/dm^2 i temperaturi 45°C . Kao anoda korišćena je olovo-antomonska ploča savijena uz zid elektrohemijske ćelije, zapremine 0.5 dm^3 . Kao katode korišćene su pločice elektrolitičkog bakra (99.99%), dimenzija $(3 \times 3 \times 0.05) \text{ cm}$. Sve pločice su pripremane na identičan način, jer kvalitet istaloženih prevlaka u velikoj meri zavisi od pripreme uzoraka i to: odmašćivanje u alkalnoj sredini pri temperature od 70°C , ispiranje protočnom vodom, mehaničko glačanje abrazivnim sredstvom na sobnoj temperaturi, zatim ispiranje protočnom i destilovanim vodom, nagrizanje koncentrovanom azotnom kiselinom ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1$), u trajanju od 5 sekundi i ispiranje protočnom i destilovanim vodom. Mehaničko glačanje bakarnih pločica se sastojalo od mokrog brušenja silicijum-karbidnim papirom finoće: 320, 500 i 1.000, a zatim fino glačanje vodenom suspenzijom površinski aktivnog sredstva za glačanje «*Extra Polish*». Suspenzija je nanošena na filc.

Na tako pripremljene uzorke taložene su elektrohemijske prevlake hroma. Nakon

elektrohemijskog taloženja prevlaka hroma, uzorci su ispirani u protočnoj i destilovanoj vodi, a zatim sušeni toplim vazduhom 10 minuta.

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabelama 1-3 dat je prikaz dobijenih rezultata pri elektrohemijskom taloženju prevlaka hroma iz ispitivanih kupatila. Kao što je već naglašeno, vreme taloženja prevlaka je iznosilo 5, 10 i 15 minuta, pri temperaturi 45°C i katodnim gustinama struje 10 A/dm², 15 A/dm² i 30 A/dm².

Efikasnost taloženja prevlaka hroma se povećava sa porastom gustine struje taloženja, a brzina deponovanja metalnih jona na katodi postaje veća, kada je već jednom došlo do razvoja nukleusa. Ovo verovatno objašnjava manjak i rast kristalizacionih centara pri ovim uslovima. Druga faza taloženja podrazumeva ponovnu nukleaciju na početnoj površini ili pak na već postojećim nukleusima. Rezultat daljeg rasta su dobro definisane kristalne forme koje se mogu zadržati pri produžetku vremena depozicije [7].

*Tabela 1. Rezultati taloženja prevlaka hroma iz kupatila I:
 250 g/dm³ CrO₃ + 2.0 g/dm³ H₂SO₄*

<i>Kupatilo I (250 g/dm³ CrO₃ + 2.0 g/dm³ H₂SO₄)</i>									
Gustina struje, <i>j</i> (A/dm ²)	10			15			30		
Vreme, <i>τ</i> (min)	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Srednje iskorišćenje struje, <i>η_{sr}</i> (%)	4,91			13,83			18,15		
Debljina prevlake, <i>d</i> (μm)	0,076	0,226	1,058	0,605	1,663	2,570	2,041	3,704	6,350
Brzina taloženja, <i>v</i> (μm/min)	0,015	0,023	0,071	0,121	0,166	0,171	0,408	0,370	0,423
Srednja brzina taloženja, <i>v_{sr}</i> (μm/min)	0,036			0,153			0,400		

*Tabela 2. Rezultati taloženja prevlaka hroma iz kupatila II:
 250 g/dm³ CrO₃ + 2.5 g/dm³ H₂SO₄*

<i>Kupatilo II (250 g/dm³ CrO₃ + 2.5 g/dm³ H₂SO₄)</i>									
Gustina struje, <i>j</i> (A/dm ²)	10			15			30		
Vreme, <i>τ</i> (min)	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Srednje iskorišćenje struje, <i>η_{sr}</i> (%)	12,42			15,29			20,53		
Debljina prevlake, <i>d</i> (μm)	0,378	0,983	1,512	0,831	1,587	2,721	2,419	4,535	6,349
Brzina taloženja, <i>v</i> (μm/min)	0,076	0,098	0,101	0,166	0,159	0,181	0,484	0,454	0,423
Srednja brzina taloženja, <i>v_{sr}</i> (μm/min)	0,092			0,169			0,454		

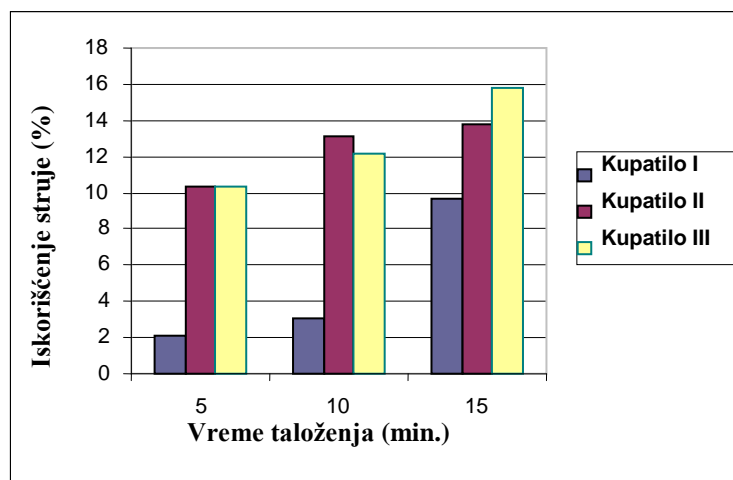
*Tabela 3. Rezultati taloženja prevlaka hroma iz kupatila III:
 $250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 3.0 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$*

<i>Kupatilo III ($250 \text{ g/dm}^3 \text{ CrO}_3 + 3 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$)</i>									
Gustina struje, $j(\text{A/dm}^2)$	10			15			30		
Vreme, τ (min)	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Srednje iskorišćenje struje, η_{sr} (%)	12,77			16,49			20,18		
Debljina prevlake, d (μm)	0,378	0,907	1,738	0,907	1,890	2,646	2,268	4,762	6,122
Brzina taloženja, v ($\mu\text{m/min}$)	0,076	0,091	0,116	0,181	0,189	0,176	0,454	0,476	0,408
Srednja brzina taloženja, V_{sr} ($\mu\text{m/min}$)	0,094			0,182			0,446		

Na slici 1 (a-c) prikazan je uticaj katodne gustine struje i vremena taloženja na iskorišćenje struje, pri elektrohemijskom taloženju prevlaka hroma iz svih kupatila, pri različitim katodnim gustinama struje.

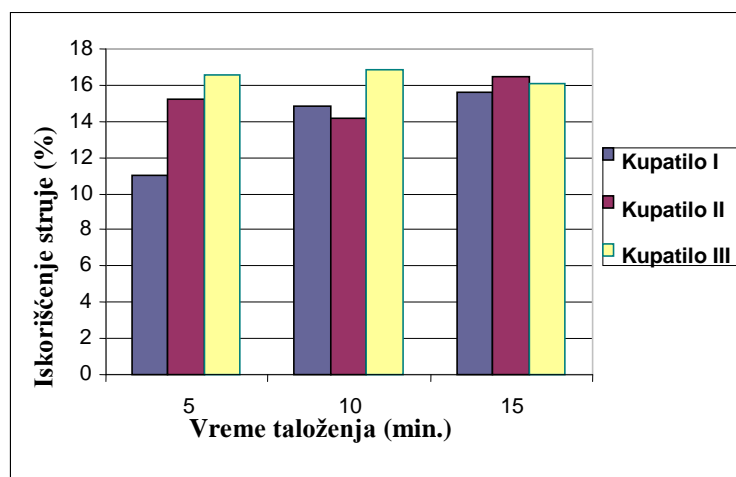
Poznato je da je taložna moć elektrolita za hromiranje veoma loša. U isto vreme to podrazumeva i malo iskorišćenje struje. Najbolje pokrivanje supstrata se postiže kada se pronade dobar odnos anhidrida hromne kiseline (CrO_3), katalizatora-sumporne kiseline (H_2SO_4), temperature kupatila i položaja anoda, koje moraju da budu dizajnirane u skladu sa oblikom predmeta na koji se taloži hromna prevlaka. Upravo zbog zadovoljenja iznetih zahteva, pokušao se dobiti odgovor, kako pri konstantnim (ispitivanim) uslovima elektrolize, dobiti zadovoljavajuću prevlaku, stabilnost elektrolita i najveće iskorišćenje struje.

Pored toga, menjajući zadate parametre želelo se doći i do odgovora, kakva je uloga katalizatora, zašto iskorišćenje struje varira sa gustinom struje, odnosno kakav je najbolji odnos $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ za zadate radne uslove. Drugim rečima zašto isti katalizator, unet u elektrolit u tako maloj količini, daje širi spektar rasipanja rezultata.

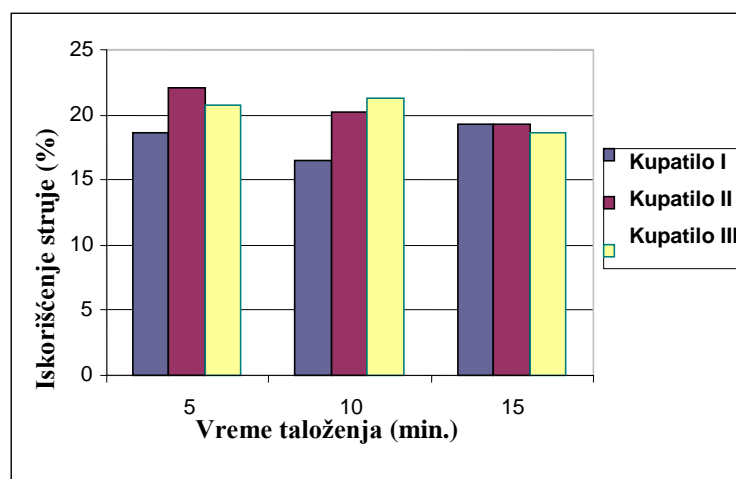


a)

1a. Zavisnost iskorišćenja struje od vremena taloženja pri gustini struje 10 A/dm^2



b)



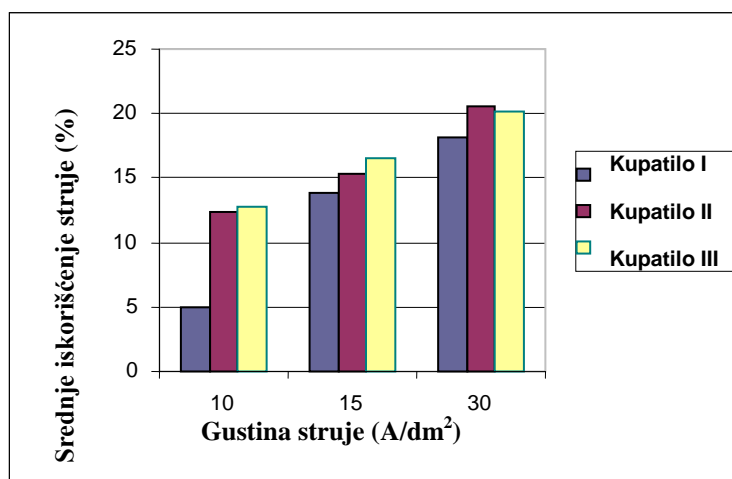
c)

*1 (b,c). Zavisnost iskorišćenja struje od vremena taloženja pri gustinama struje:
 b) 15 A/dm², c) 30 A/dm².*

Vreme taloženja elektrohemijskih prevlaka hroma iz sva tri kupatila, pri gustini struje od 30 A/dm², nema bitnijeg uticaja na iskorišćenje struje. Analizirajući dobijene rezultate može se zaključiti da vreme taloženja ima većeg uticaja na iskorišćenje struje pri nižim gustinama struje, dok sa njenim povećanjem, vreme elektrolize neznatno utiče na njeno iskorišćenje.

Kao što je već naglašeno, iskorišćenje struje za hromna kupatila je veoma malo u poređenju sa kupatilima koje poseduje većina drugih metala. Uobičajena hromna kupatila imaju strujno iskorišćenje između 6 i 16%; razblaženija kupatila imaju veće iskorišćenje [7,9]. Ovo je u uskoj vezi sa temperaturom elektrolita i gustinom struje potrebnom da daju zadovoljavajuću prevlaku. S obzirom da u ovom radu nije varirana i temperatura kupatila, moguće je zaključiti da uslovi ispitivanja daju pravilan odgovor samo za navedene radne parametre. Takođe, razumno je pretpostaviti da će, ukoliko se primene veće gustine struje taloženja, zahtevati više temperature kupatila, kako bi se dobile zadovoljavajuće prevlake hroma. Iz prethodnog sledi da svaka koncentracija odnosa anhidrida hromne i sumporne kiseline „predlaže“ optimalnu temperaturu koja daje najširu oblast gustina struja, pri kojima se dobija „optimalan“ talog.

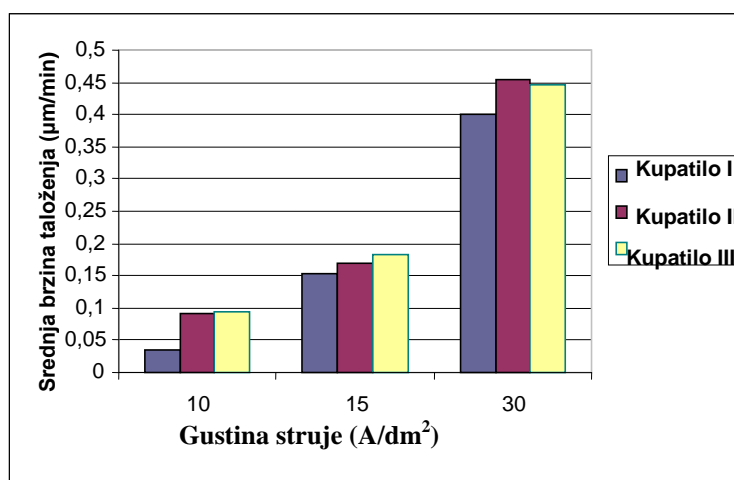
Na slici 2. dat je prikaz zavisnosti srednjeg iskorišćenja struje od gustine struje, za sva tri vremena taloženja i tri ispitivana kupatila.



Slika 2. Zavisnost srednjeg iskorišćenja struje od gustine struje za sva tri kupatila

Sa slike 2 je uočljivo da sa porastom katodne gustine struje raste i iskorišćenje struje kod svih kupatila. Najveće vrednosti iskorišćenja struje dobijaju se taloženjem elektrohemijskih prevlaka hroma pri gustini struje 30 A/dm² iz kupatila II (20,53%) i kupatila III (20,18%). Ovaj podatak takođe navodi na zaključak da je optimalna koncentracija sumporne kiseline 2.5 g/dm³ i katodna gustina struje 30 A/dm².

Na slici 3 dat prikaz zavisnosti srednje brzine taloženja od gustine struje, za sva tri ispitivana vremena taloženja elektrohemijskih prevlaka hroma.



Slika 3. Zavisnost srednje brzine taloženja od gustine struje za sva tri kupatila

Sa povećanjem katodne gustine struje raste srednja brzina taloženja elektrohemijskih prevlaka hroma. Povećanje srednje brzine taloženja je značajno veće pri gustini struje od 30 A/dm² u odnosu na druge dve vrednosti (10 A/dm² i 15 A/dm²). Nameće se zaključak da se taloženjem elektrohemijskih prevlaka hroma, pri gustini struje od 30 A/dm², postižu najbolji rezultati, tj. brzina taloženja je najveća. Ovde treba imati u vidu da nije dat mikroskopski prikaz površina hromnih prevlaka (optičkom i SEM mikroskopijom), ali vizuelnim posmatranjem površina prevlaka hroma, zaključuje se da je prethodno objašnjenje u dobroj korelaciji sa ogledalskim sjajem površine.

ZAKLJUČAK

Povećanjem katodne gustine struje pri taloženju elektrohemijskih prevlaka hroma, za isto vreme taloženja, povećava se katodno iskorišćenje struje. U skladu sa očekivanjem, porast iskorišćenja struje izraženiji je pri kraćem vremenu taloženja. Najveće iskorišćenje struje zabeleženo je pri taloženju prevlaka u kupatilu *II* (22.10%), pri gustini struje 30 A/dm² i vremenu deponovanja od 5 minuta.

Najveće vrednosti srednjeg iskorišćenja struje za sva tri kupatila, dobijaju se pri katodnoj gustini struje 30 A/dm², a najveća vrednost srednjeg iskorišćenja struje je kod kupatila *II*, takođe pri gustini struje 30 A/dm², koja iznosi 20.53%. Iz ovoga sledi da nije opravdano povećanje koncentracije sumporne kiseline iznad 2.5 g/dm³, te da je ta vrednost koncentracije optimalna u odnosu na CrO₃ (250 g/dm³).

Srednja brzina taloženja elektrohemijskih prevlaka hroma raste iz sva tri kupatila sa porastom gustine struje, bez obzira na koncentraciju sumporne kiseline. Međutim, srednje brzine taloženja približno su iste za kupatila *II* i *III*, za ista vremena taloženja, pri istim gustinama struje. Prema tome i u ovom slučaju, optimalna koncentracija sumporne kiseline iznosi 2.5 g/dm³.

Vreme taloženja elektrohemijskih prevlaka hroma iz ispitivanih kupatila, pri gustini struje od 30 A/dm² nema bitnijeg uticaja na iskorišćenje struje. Vreme taloženja ima veći uticaj pri nižim gustinama struje, dok sa njenim povećanjem, vreme elektrolize neznatno utiče na njeno iskorišćenje.

LITERATURA

1. S. Đorđević: *"Metalne prevlake"*, Tehnička knjiga, Beograd, 1970.
2. N.D. Nikolić: *"Zaštitno dekorativne prevlake hroma"*, Diplomski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1995.
3. M. Pavlović, K. Popov, I. Doroslovački: *"Tvrde i porozne hromne prevlake i metode kontrole rastvora za nanošenje prevlaka hroma"*, Elaborat, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1995.
4. A.T. Vagramyan, E. A. Soloveva: *"Metody issledovanya elektrosazhdeniya matallov"*, Akademija nauka SSSR, Moskva, 1960.
5. S. Đorđević, M. Maksimović, M.G. Pavlović, K.I. Popov, *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, Beograd, 2000.
6. R. Bilfinger: *"Handbuch der elektrolytischen verchroming"*, Verlag Sigfried Schult, Hanover, 1953.
7. J.K. Dennis and T.E. Such: *"Nickel and Chromium plating"*, Butterworths & Co. LTD, University press Cambridge, Second edition, 1986.
8. M.V. Tomić, Lj.J. Pavlović, A. Došić, M.J. Gligorić, M.G. Pavlović, *"Doprinos proučavanju prevlaka istaloženih elektrohemijski putem"*, X YUCORR, Saradnja istraživača različitih struka na području korozije i zaštite materijala i životne sredine, Knjiga radova, Izd. SITZAMS, Beograd, Tara, 2008, str.123-129.
9. F.A. Lowenheim, *Electroplating*, „McGraw-Hill Book Company“, New York (1978).



**INFLUENCE OF USING COMPRESSED AIR FOR DRILLING, DEVELOPMENT AND
CLEANING OF THE PIEZOMETERS AND THE WELLS, TO THE RESULTS OF
TESTING PHYSICAL-CHEMICAL COMPOSITION OF GROUND WATER**

**UTICAJ UPOTREBE KOMPRIMOVANOG VAZDUHA PRI BUŠENJU, RAZRADI I
ISPIRANJU PIJEZOMETARA I BUNARA NA REZULTATE ISPITIVANJA FIZIČKO-
HEMIJSKOG SASTAVA PODZEMNIH VODA**

V. Novaković¹, M. Gligorić², R. Grujić¹, M. Vasić¹

¹ Ltd. „IPIN“ Bijeljina, Institute of applied geology and hydroengineering,

² University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik

¹ D.O.O „IPIN“ Institut za primijenjenu geologiju i vodoinženjering,

² Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik.

Abstract

This paper suggests, that the oxygen in the groundwater, can keep in a large area, for a long time after the performing and cleaning of the piezometers and water wells, which objectively, might have affect to the the results of physical and chemical composition of groundwater when we test water wells in the first time.

The paper presents data about these situations in the Neogene aquifer in the Stanari settlement near of city of Dobo, and in the alluvial aquifer in Kozluk village, near city of Zvornik.

In order to eliminate this problem, in this paper proposals of future works were made, diferent of the usual procedure of hydrogeological research. It will bi possible to examine the effect of aeration of groundwater in the aquifer, during the performing of the wells.

Key words: cleaning, water, well, aquifer, iron

Izvod

Ovim radom se ukazuje na to, da se kiseonik u podzemnim vodama, može zadržati na velikom prostoru i dugo vremena nakon izvođenja i ispiranja pijeometara i bunara, što objektivno može uticati na rezultate ispitivanja fizičko-hemijskog sastava podzemne vode u toku prvog testiranja bunara.

U radu su prezentovani podaci o navedenim situacijama u akviferu neogene starosti u Stanarima kod Doboja i u aluvijalnoj izdani u Kozluku kod Zvornika.

Kako bi se u budućnosti eliminisao ovaj problem u radu su date preporuke, promjene uobičajene procedure hidrogeoloških istraživanja, da se sagleda efekat aeracije vode u akviferu, tokom razrade bunara.

Ključne riječi: ispiranje, bunar, voda, akvifer, gvožđe

1. Uvod

Uobičajena procedura hidrogeoloških istraživanja podrazumjeva potrebu izvođenja piježometara i bunara. Nakon bušenja pristupa se ispiranju piježometara i bunara, odnosno vrši se razrada čišćenjem pribunarske zone od sitnih čestica gline, mulja, pijeska i preostalog fluida injektiranog u akvifer, a koji je korišćen za izbacivanje nabušenog materijala u toku bušenja.

Autori ovog rada su u svojoj stručnoj praksi na više terena uočili da rezultati prvih laboratorijskih ispitivanja fizičko-hemijskog sastava uzoraka podzemne vode, koji se uzimaju u toku testiranja bunara probnim crpljenjem, ne prikazuju realan sadržaj gvožđa, mangana, nitrita i amonijaka u podzemnoj vodi. Naime, često su dobijeni rezultati manji od očekivanih i poznatih za taj akvifer. To može dovesti neiskusnog istraživača i investitora u situaciju da donose ishitrene odluke o nastavku ulaganja, u objekte za zahvatanje i tretman voda ili da sumnjaju u ispravnost izvedenih laboratorijskih analiza fizičko-hemijskog sastava vode.

Imajući u vidu vlastito iskustvo u pogledu ponavljanja ove pojave na više različitih terena, literaturnih podataka o sličnim pojavama u prošlosti, kao i vremensku podudarnost takvih rezultata laboratorijskog ispitivanja, sa terminom završetka izvođenja i razrade bunara, u ovom radu je izvršena analiza postojećih podataka u cilju razjašnjenja uzroka i davanja preporuka kako bi se u budućnosti eliminisao ovaj problem kod uobičajenog postupka hidrogeoloških istraživanja.

2. Prirodni uslovi u akviferu, kao preduslov povišenog sadržaja gvožđa, mangana, nitrita i amonijaka u akviferima Republike Srpske

Prirodni uslovi u akviferu, brzina podzemnog toka, prisustvo ili odsustvo vadozne zone sa vazduhom neposredno iznad slobodnog nivoa podzemne vode, dužina transporta podzemne vode od zone prihranjivanja vodom do mjesta uzorkovanja, temperatura i pH podzemne vode, mineraloško-petrografski sastav vodonosnog sloja i prisustvo organskih materija u vodonosnom sloju, kao i njegove podine i povlate, utiču na sadržaj rastvorenog kiseonika u podzemnoj vodi. Nizak sadržaj kiseonika u podzemnim vodama, generiše povišen sadržaj gvožđa, a povremeno i mangana, nitrita i amonijaka, što je čest slučaj zbog čega se ova voda ne može koristiti za vodosnabdijevanje bez prethodnog tretmana [1].

Na prostoru Balkana i Panonske nizije, česta je pojava povišenog sadržaja gvožđa i mangana, a povremeno i na prostorno posmatrano manje lokacija i povišen sadržaj nitrita i/ili amonijaka. To su uglavnom neogeni baseni sa podzemnim vodama akumuliranim u akviferu od pjeskovito-šljunkovitih sedimenata, pliocenske i plio-pleistocenske starosti (subarteska i arteska izdan) i neke izdani u akviferima kvartarne starosti.

Gvožđa i mangana ima praktično u svim geosredinama ali ga u podzemnim vodama svih tih sredina, nema u povišenom sadržaju. Uzrok prisustva povišenih koncentracija gvožđa i mangana u podzemnoj vodi je u najvećem broju slučajeva, nizak sadržaj kiseonika u izdani (anaerobni uslovi), a samo u rijetkim slučajevima intenzivno rastvaranje minerala gvožđa i mangana iz rudnih žica.

Izdvajaju se tri osnovna tipa hidrogeološkog konceptualnog modela, sa takvim režimima izdani koji su pogodni za stvaranje anaerobnih uslova u akviferu [2]:

1. Centralni dijelovi arteskkih izdani većih neogenih basena,
2. Izdani i dijelovi izdani sa specifičnim geološkim režimom gdje procesi oksidacije nisu završeni (tresetišta i lapori pliocenske starosti) i
3. Izdani u aluvijonima sa režimom koji karakteriše neki od sledećih uslova:

- a) nepostojanje bliske vadozne zone sa vazduhom iznad nivoa podzemne vode,
- b) udaljena odnosno otežana hidraulička veza akvifera i rijeke ili zone prihranjivanja vodom sa površine,
- c) spora vodozamjena tj. usporeno prihranjivanje vodom i dreniranje.

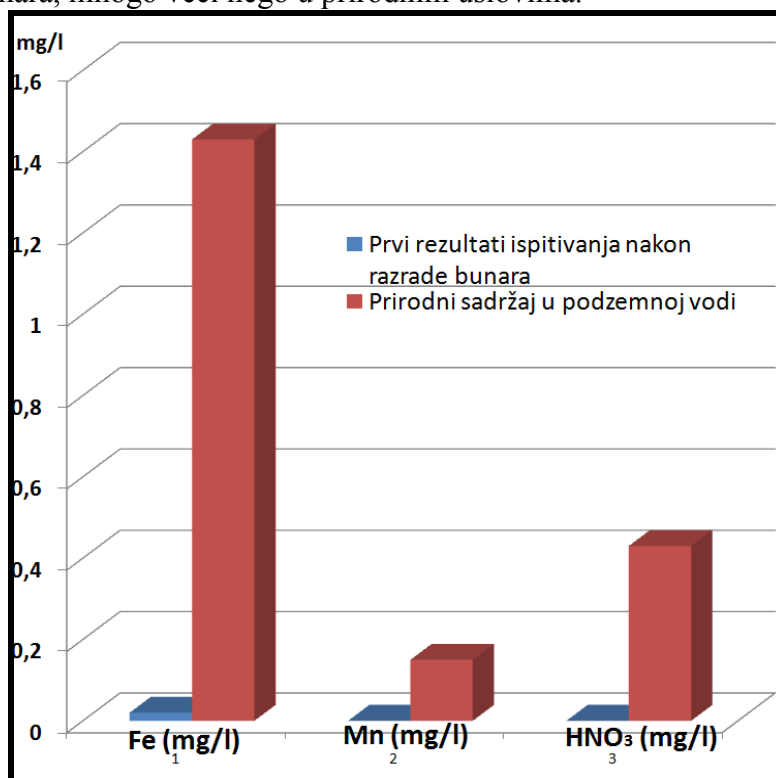
Naravno, postoje i prelazni tipovi režima koji imaju elemente režima sa više nabrojanih preduslova za stvaranje anaerobnih uslova u izdani i povišen sadržaj nabrojanih elemenata.

Navešćemo dva karakteristična primjera.

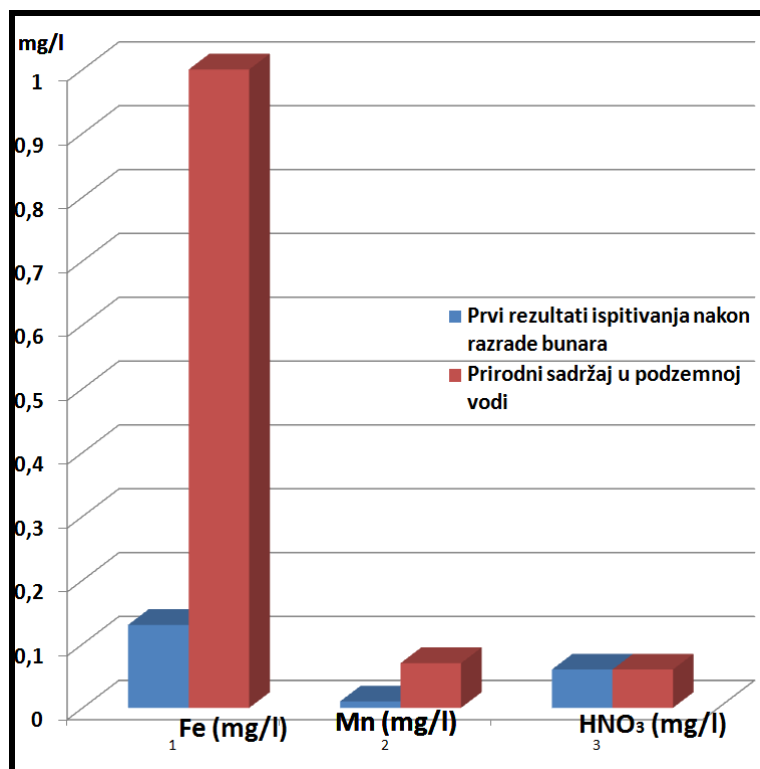
Izdan akumulirana do dubine 10 m, u aluvijalnim sedimentima rijeke Drine u Kozluku kod Zvornika, ima povišen sadržaj gvožđa (1,43 mg/l) i mangana (0,15 mg/l), te povremeno i amonijaka (0,43 mg/l), a nakon tretmana, se koristi za tehničke potrebe fabrike Vitinka (hidrogeološki konceptualni model opisan pod 3a). Vrijednost pH je oko 6,8. Međutim, u vrijeme testiranja istražnih bušotina, tokom hidrogeoloških istraživanja u julu 2002. g, prvi rezultati laboratorijskih analiza su ukazivali da je voda ispravna za piće sa sadržajem gvožđa 0,02 mg/l, mangana 0,00 mg/l i amonijaka 0,00 mg/l. Tom prilikom je izmjerena vrijednost pH od 7,11 [3, 4].

Akvifer neogenog basena u Stanarima kod Doboja, prosječne debljine 16,8 m ima povišen sadržaj gvožđa (do 1 mg/l) i mangana (0,07 mg/l), a koristi se za tehničke potrebe rudnika Stanari (hidrogeološki konceptualni model opisan pod 1). Međutim, u vrijeme testiranja bunara BS-1/10 u junu 2010. g, prvi rezultati laboratorijskih analiza su ukazivali da je sadržaj gvožđa 0,13 mg/l, mangana 0,01 mg/l, i amonijaka 0,06 mg/l. Tom prilikom je izmjerena vrijednost pH od 7,21.

Evidentno je da je sadržaj gvožđa i mangana u uzorcima vode, uzetim odmah po izvođenju i ispiranju pijezometara i bunara, mnogo veći nego u prirodnim uslovima (uzorcima iz drugih objekata u istom vodonosnom sloju ili iz istog bunara, ali nakon nekoliko mjeseci). Vrijednost pH faktora je značajno manji u uzorcima, uzetim odmah po izvođenju i ispiranju pijezometara i bunara, mnogo veći nego u prirodnim uslovima.



Slika 1: Uparedni dijagram prirodnog sadržaja u vodi aluvijalne izdani Kozluka kod Zvornika i sadržaja odmah nakon razrade novog pijezometra BV-2



Slika 2: Uporedni dijagram prirodnog sadržaja u vodi izdani neogenog bazena Stanara kod Doboja, i sadržaja odmah nakon razrade novog bunara BS-1/10

3. Cilj i uslovi korišćenja komprimovanog vazduha u različitim procesima, tokom bušenja, ispiranja i razrade pijezometara i bunara

Bušenje za potrebe izvođenja pijezometara u fazi hidrogeoloških istraživanja, kao i izvođenja bunara, podrazumijeva korišćenje fluida za izbacivanje nabušenog materijala.

Funkcije ispirnog fluida - isplake su:

1. održavanje zidova bušotine i sprečavanje obrušavanja,
2. čisti dleto od krhotina,
3. hladi i podmazuje dleto,
4. sprečava slojne fluide da prodru u bušotinu i izazovu erupciju na površini i
5. daje podatke o slojevima-ležištu.

Ispirni fluid (isplaka), je obično mješavina osnovnog fluida, gline, otežavajućih materija i nekoliko aditiva-hemikalija.

Osnovni fluid za bušenje, može biti tečnost (voda ili nafta), gas (gas ili vazduh) ili kombinacija.

Vazduh se, sve češće, a posebno u hidrogeološkim istraživanjima, koristi kao osnovni fluid za ispiranje bušotine u toku bušenja. Razlog tome su uglavnom povećana brzina bušenja, očuvanje i poboljšanje filtracionih karakteristika pribušotinske zone u toku bušenja i mogućnost detekcije intervala dubine sa prisutnom podzemnom vodom, već u toku bušenja.

Razrada i ispiranje bunara se vrši najčešće, nakon zacjevljenja u cilju:

- izbacivanja tečnosti za bušenje (ispirnog fluida) i čestica nabušenog materijala iz bušotine odnosno bunara, i sitnozrnih frakcija iz prifilterske zone bunara (koje bi se u uslovima eksploatacije bunara pokrenule na otvore filtera i stvorile dopunske gubitke odnosno otpor kretanju vode iz pribunarske zone u unutrašnjost bunarskog filtera),
- da se stvori zona visoke poroznosti i hidrauličke provodljivosti oko bunarskog filtera,

- formiranje prifiltarske zone bunara tako da bude bezuslovno filtraciono stabilna za proticaj koji je najmanje za 50 % veći od maksimalnog planiranog eksploatacionog kapaciteta bunara,
- formiranje obrnutog filtera sa bezuslovno stabilnim svodovima na otvorima filterske konstrukcije.

Izbor metoda razrade i ispiranja bunara zavisi od dubine do nivoa podzemne vode, dubine bunara, granulometrijskih karakteristika i tipa poroznosti akvifera.

U praksi postoji više različitih metoda za razradu bunara, koji sa više ili manje uspjeha, mogu da dovedu bunar u projektovani oblik. Svaka od raspoloživih metoda ima svoje prednosti i nedostatke, kao i specifičnosti.

Od uspjehnosti izvedene razrade direktno zavisi kapacitet bunara u datim uslovima.

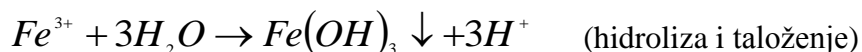
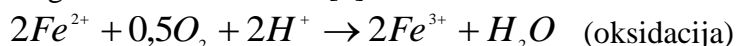
Korišćenje komprimovanog vazduha pomoću kompresora, za ispiranje i razradu bunara se često izvodi utiskivanjem vazduha u bunar i u pribunarsku zonu, kroz cijevnu konstrukciju (aerl-lift sistem), sekcioni ispirać i otvore bunarskog filtera. Otvaranjem ventila na odvodu, smješa mutne vode sa česticama mulja i pijeska iz pribunarske zone i bunarske cijevne konstrukcije se izbacuje van bunara. Kapacitet kompresora koji se pri tom koriste je najčešće oko 8 m³/min sa prosječnim pritiskom od 8 bara.

Ukupno vrijeme, neophodno za razradu bunara se kreće od nekoliko sati za pijezometre na rudnicima, do nekoliko nedelja za velike bunare posebne namjene sa dugim filterima.

4. Fizičko-hemijski procesi u akviferu, kao posledica korišćenja komprimovanog vazduha tokom izvođenja pijezometara i bunara

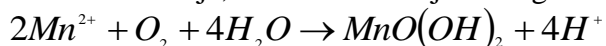
Za vrijeme razrade i ispiranja bunara, se u pijezometre i bunare utisne prosječno od 1000 m³ (za pijezometre na rudnicima) do 100.000 m³ vazduha (za bunare velikog prečnika, posebne namjene sa dugim filterima). Ako se tome doda i vazduh koji se utisne u akvifer pri bušenju nekih pijezometara i bunara (sistem "down the hole"), onda to povećava količinu utisnutog vazduha. Naravno manji dio vazduha utisnutog u bunar, završi u akviferu, a značajno veći dio se u vidu smješe vode i vazduha izbacuje tokom ispiranja bunara.

Korišćenjem vazduha koji se utiskuje u akvifer, kroz bunar, pri bušenju nekim metodama bušenja i u toku ispiranja i razrade bunara, odvija se intenzivno uklanjanje gvožđa iz podzemne vode u široj zoni, zahvaljujući tome što prilikom oksidacije Fe²⁺ u Fe³⁺ i zatim hidrolize nastalih ferihidroksida sa vodom, dolazi do nastajanja ferihidroksida, koji se izdvajaju u vidu taloga u samom akviferu [1] :



Stehiometrijski, prema gornjim jednačinama je lako pokazati da je za oksidaciju 1 mg/l Fe²⁺ potrebno 0,143 mg/l kiseonika, što je lako ostvariti, obzirom da je rastvorljivost kiseonika u vodi oko 10 mg/l (na 15 °C). Drugim riječima, ako se voda zasiti kiseonikom iz injektiranog vazduha, samo do 50 %, tj. do 5 mgO₂/l, obezbjediće se uslovi za oksidaciju i izdvajanje čak 5/0,143 = 35 mg/l gvožđa.

U toku oksidacije, iz vode se izdvaja i mangan kao manganioksihidrat:



Prema ovoj reakciji, za oksidaciju 1 mg/l Mn²⁺ u Mn⁴⁺ treba utrošiti 0,291 mg/l rastvorenog kiseonika, što znači da se sa oko 5 mg/l rastvorenog kiseonika (zasićenost oko 50 % na 15 °C) moglo oksidisati oko 17 mg Mn²⁺/l.

5. Efekti korišćenja komprimovanog vazduha u različitim pocesima, tokom bušenja, ispiranja i razrade pijezometara i bunara na rezultate fizičko-hemijskih analiza vode

Imajući u vidu da se pri razradi bunara uz korišćenje aerlifta, naizmjenično vazduh utiskuje direktno u sloj uz minimalne gubitke, a, u varijanti otvorenog ventila na odvodu smješa vazduha i vode izbacuje iz bunara, neophodno je sagledati orijentacione vrijednosti prečnika zone utiskivanja vazduha oko bunara, i intenzitet procesa aeracije u samom vodonosnom sloju, koji se dešava isključivo pod uticajem antropogenog faktora, odnosno primjenom metoda bušenja, razrade i ispiranja bunara.

Vazduh je smješa gasova od kojih su neki u vrlo promjenjivom sastavu: azota ima 78,08 %, kiseonika 20,95 %, argona 0,93 % i u vrlo malim količinama kriptona, ksenona, helijuma, neona i drugih.

Dakle, sa injektiranjem jednog m^3 vazduha, u kojem je prosječno sadržano oko 0,2095 m^3 ili 299,3755 g kiseonika, teoretski je moguće stvoriti zonu zasićenosti od 50 %, podzemne vode kiseonikom, zapremine oko 60 m^3 .

Za donjepliocenski šljunkovito-pjeskoviti akvifer u neogenom basenu Stanara kod Doboja, može se usvojiti prosječna debljina od 16,8 m, a koeficijent efektivne poroznosti 0,93 %.

Ukoliko razrada bunara traje samo 12 sati (minimalno trajanje razrade), pod pretpostavkom da se 90 % komprimovanog vazduha utisnutog u bunar izbacuje tokom ispiranja van bunara, pri kapacitetu kompresora od 8 m^3/min u akvifer se utisne oko 576 m^3 vazduha. Ova količina je dovoljna za stvaranje zone zasićenosti od 50 %, podzemne vode kiseonikom zapremine oko 34.500 m^3 .

To znači da je razradom bunara kompresiranjem tokom 12 sati, u području Stanara kod Doboja, moguće stvoriti zonu zasićenja 50 % kiseonikom u poluprečniku od 265 m. Naravno ovaj proračun ostaje samo u sferi idealno ravnomjernog rasprostranjenja u akviferu. Naime, stvaranje zone zasićenja podzemne vode kiseonikom je uslovljeno i drugim faktorima (nivoom vode u akviferu, prisustvom tzv. "vadozne zone" u akviferu, pritiskom i protokom vazduha iz kompresora, smjerom i brzinom podzemnog toka, promjenom vrijednosti poroznosti vodonosnog sloja i njegove hidrauličke provodljivosti u različitim smjerovima i na različitim udaljenostima od bunara).

Imajući u vidu da će se podzemna voda u bliskoj pribunarskoj zoni, brzo zasititi gasovima, to će se nastavkom utiskivanja vazduha, nove količine vazduha nagomilavati u vadoznoj zoni, privremeno povećavajući geostatički pritisak ili će, kod akvifera pod pritiskom, formirati vazdušni jastuk u njegovom gornjem dijelu. Kiseonik iz ove zone će se tokom vremena, usporeno rastvarati u vodi i tokom crpljenja bunara, odn. radialno usmjerenog kretanja vode ka bunaru vršiti njenu aeraciju.

Na osnovu izloženog se jasno može zaključiti, da se kiseonik u podzemlju može zadržati na velikom prostoru i dugo vremena nakon izvođenja i ispiranja bunara, što objektivno može uticati na rezultate ispitivanja fizičko-hemijskog sastava podzemne vode u toku prvog testiranja bunara.

6. Zaključci

Rezultati laboratorijskih ispitivanja fizičko-hemijskog sastava uzoraka podzemne vode, ne prikazuju realan sadržaj gvožđa, mangana, nitrata i amonijaka u podzemnoj vodi u toku testiranja bunara probnim crpljenjem, ukoliko se ispitivanja izvode, odmah nakon izvođenja, ispiranja i razrade bunara metodama uz korišćenje komprimovanog vazduha.

Naime, često su dobijeni rezultati manji od očekivanih i poznatih za taj akvifer, što može dovesti neiskusnog istraživača i investitora u situaciju, da donose ishitrene odluke o nastavku ulaganja, u objekte za zahvatanje i tretman voda ili da sumnjaju u ispravnost izvedenih laboratorijskih analiza fizičko-hemijskog sastava vode.

Ovim radom se ukazuje na to, da se kiseonik u podzemlju može zadržati na velikom prostoru i dugo vremena nakon izvođenja i ispiranja pijezometara i bunara, što objektivno može uticati na rezultate ispitivanja fizičko-hemijskog sastava podzemne vode u toku prvog testiranja bunara.

U radu su prezentovani podaci o navedenim situacijama u akviferu neogene starosti u Stanarima kod Doboja i u aluvijalnoj izdani u Kozluku kod Zvornika.

Kako bi se u budućnosti eliminisao ovaj problem u proceduri, hidrogeoloških istraživanja, neophodno je izvršiti fizičko-hemijske analize podzemne vode, prije i poslije razrade bunara aerliftovanjem (nakon ispiranja čistom vodom), kako bi se mogao sagledati efekat aeracije vode u akviferu, tokom razrade bunara.

Spisak korišćene literature i dokumentacije:

1. Gligorić M. "Priprema vode za piće", Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik 2010.
2. Novaković V. "Uticaj režima izdani na sadržaj gvožđa, mangana, nitrata i amonijaka u podzemnim vodama" Zbornik radova, 29-tog stručno-naučnog skupa "Vodovod 2009" Udruženje inženjera i tehničara Srbije, Zlatibor, 2008.
3. Novaković V. "Uticaj proizvodnje glinice u fabrici "Birač" Zvornik na kvalitet podzemnih voda", Međunarodna konferencija industrije aluminiјuma Jugoslavije 1997. Banja Kovilјača, Zbornik radova
4. Fondovska dokumentacija DOO "IPIN" Institut za primijenјenu geologiju i vodoinženјering, Bijeljina



RISK ANALYSIS AND LIVING ENVIRONMENT

ANALIZA RIZIKA I ŽIVOTNA SREDINA

J.Savković-Stevanović, L. Živković

¹ Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia

² Toxicological centre of Montenegro, Podgorica, Montenegro

¹ Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija

² Toksikološki centar Crne Gore, Podgorica, Crna Gora

savkovic@tmf.bg.ac.rs; lukazi@hdcg.co.me;

Abstract

Risk characterization involves hazard identification, effect estimation and dose response characterization. Risk characterization estimate toxic effects on population health in environment. For chemicals which producing toxic effects use qualitative and quantitative methods for risk assessment. Since quantitative risk estimation of cancer involves a huge quantity scientific data about carcinogenetic mechanisms, qualitative approaches which considering all relevant data can be the best solution for risk assessment. From qualitative methods for risk analysis most often use hazard tree analysis, relation graphs and check lists. Specific methods are different in the aim of analysis, function principle, request in basic knowledge, corresponding using time, requests for adds, achieved results and, costs relation. In this paper comparative methods for risk analysis of influence of toxic effects have given and specific hazard tree was examined. Toxicity mechanisms were considered.

Keywords: Toxicity, chemicals dose, hazard assessment, quantitative method, qualitative model.

Izvod

Karakterizacija rizika obuhvata identifikaciju hazarda, procenu dejstva i doze – odziv karakterizacije. Karakterizacija rizika procenjuje štetne efekte na zdravlje populacije u okolini. Za hemikalije koje prouzrokuju štetne efekte koriste se kvalitativne i kvantitativne metode za ocenu rizika. Pošto kvantitativna procena rizika od raka obuhvata ogromnu količinu naučnih podataka o mehanizmima karcinogenetika, kvalitativni pristupi koji razmatraju sve relevantne podatke mogu biti najbolje rešenje za procenu rizika. Od kvalitativnih metoda za analizu rizika najčešće se koriste analiza stabla hazarda, relacioni grafici i test liste. Specifične metode razlikuju se u ciljevima analize, funkcionalnom principu, zahtevu u osnovnom znanju, odgovarajućem vremenu korišćenja, zahtevu za dodacima, postignutim rezultatima, i odnosa troškova. U ovom radu dat je uporedni prikaz metoda za analizu rizika od dejstva toksičnih efekata i ispitivana je metoda stabla specifičnog hazarda. Ispitivani su mehanizmi toksikacije.

Ključne reči: Toksičnost, doze hemikalija, odzivi, procena hazarda, kvantitativne metode, kvalitativni model.

1. UVOD

Toksikološki efekti interakcije hemikalija i bioloških sistema određuju potencijal hemikalija da proizvede štetno dejstvo u živim organizmima. Svi štetni efekti zavise od količine hemikalije, koja je u kontaktu sa biološkim sistemom, i vremena kontakta.

Toksikologija se može smatrati jednom od najstarijih praktičnih nauka, jer su ljudi još od samog početka imali potrebu da odstranjuju brojne toksične biljke i životinje iz njihove okoline.

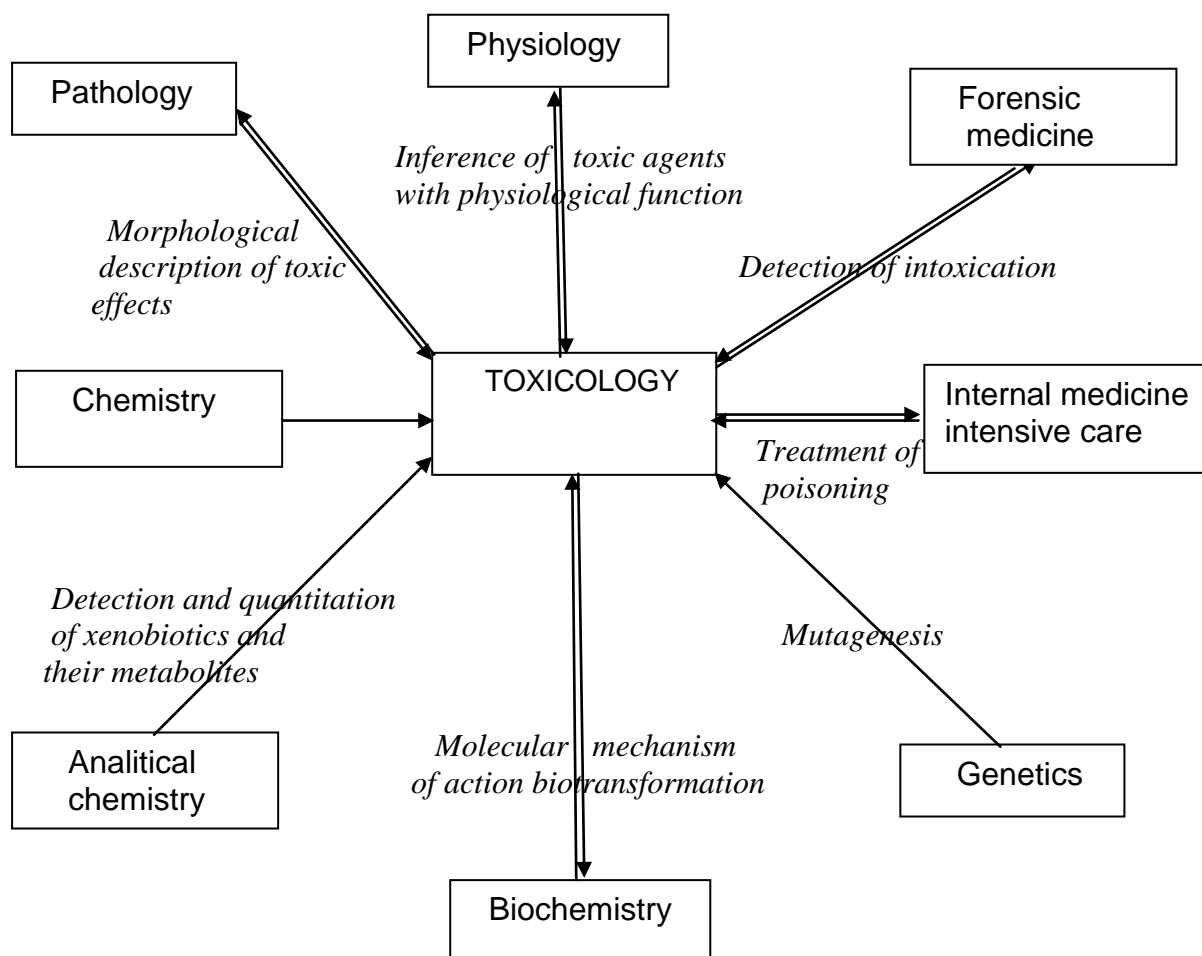
Hemikalije koje se koriste, ili se potencijalno koriste u trgovini, kući, okoloni i medicinskoj praksi mogu prouzrokovati različite vrste štetnih efekata[1]-[4]. Priroda ovih efekata je određena fiziko-hemijskim karakteristikama agensa, mogućnošću interakcije sa biološkim sistemima (hazard), i njegovim potencijalom da dodje u kontakt sa sa biološkim sistemom (izlaganje dejstu).

Analiza hazarda ispitivana je u nekoliko prethodnih radova[5],[6]. U ovom radu ispitivana je toksišnost materija kada dodje u kontakt sa biološkim sistemom.

U okviru ovog rada ispitivani su mehanizmi procesa toksikacije živih organizama iz okoline.

2. TOKSIKOLOGIJA

Toksikologija proučava interakciju između hemikalija i bioloških sistema sa ciljem da odredi potencijal hemikalije da proizvede štetne efekte na živim organizmima. Toksikologija je naučna disciplina koja komprimuje osnovna i primenjena istraživanja. Mada generalno prihvaćena u prošlom veku, kao specifična naučna oblast, njeni principi važe za sva vremena. Na slici 1. pokazan je interdisciplinarni pristup toksikoloških istraživanja.



Slika 1. Naučne oblasti koje utiču na toksikologiju

Toksikologija takodje istražuje prirodu, događaje, mehanizme, faktore koji utiču na njihov razvoj i reverzibilnost takvih efekata. Štetni efekti se definišu limitom preživljavanja ili normalnim funkcionisanjem individue. Pri tome su bitna dva faktora: prvi da hemikalija dodje u blizak kontakt sa tkivom ili organom, strukturno ili funkcionalno i drugi da svi štetni efekti zavise od količine hemikalije koja je u kontaktu sa biološkim sistemom (doze) i od toksičnosti hemikalije (hazard).

Istraživanja u toksikologiji se odnose na uglavnom na određivanje potencijalno štetnih efekata prouzrokovanih hemikalijama, prirodnim i sintetičkim, da procene njihov hazard i rizik od dejstva na čoveka i obuhvate osnovne mere zaštite i mere predostrožnosti. Toksikološka istraživanja treba da izvrše evaluaciju sledećih karakteristika toksičnosti:

- Osnovne strukturne, funkcionalne ili biohemijske povrede.
- Relacija doze-efekti dejstva.
- Mehanizme toksičnosti i reverzibilnost toksičnih efekata. Fundamentalne biohemijske reakcije odgovorne za indukciju i održavanje toksičnih dejstava.
- Faktore koji modifikuju efekte dejstva (način dejstva, ili vrsta i pol individue).

Za hemikalije kojima ljudi potencijalno mogu biti izloženi, kritička analiza zasnovana na toksičnosti, je potrebna da odredi odnos rizika i povoljnosti za njihovo korišćenje u specifičnim okolnostima i sprovedu zaštitu i odgovarajuće mere predostrožnosti. Pre upotrebe lekova, pesticida, aditiva hrane, i kozmetičkih preparata treba obaviti toksikološke testovi prema važećim državnim propisima.

Profesionalne aktivnosti toksikologa mogu se grupisati u tri glavne kategorije: opisne, mehanističke i regulacijske. Opisna toksikologija direktno brine o toksikološkim testovima. Mehanistička toksikologija se bavi mehanizmima kojima se hemikalije izlučuju i njihovim toksičkim efektima na žive organizme. Ovakve studije rezultuju u razvoju senzitivne predikcije toksičkih testova korisnih za dobijanje informacija za evaluaciju rizika. Mehanističke studije mogu pomoći i u razvoju hemikalija, koje su sigurnije za upotrebu ili racionalniju terapiju za intoksikaciju. Pored toga, razumevanje mehanizama toksikoloških aktivnosti takodje doprinosi znanjima osnovnih mehanizama u fiziologiji, farmakologiji, biologiji, i biohemiji.

Regulaciona toksikologija preuzima odgovornost odlučivanja na osnovu podataka dobivenih opisnom i mehanističkom toksikologijom. Regulaciona toksikologija razvija programe toksikoloških testova i uključuje ih u kontroli upotrebe hemikalija.

Forenzička toksikologija komprimuje analitičku hemiju i fundamentalne toksikološke principe. Ona brine o lokalnim aspektima štetnih efekata hemikalija na ljude. Forenzička toksikologija postavlja dijagnozu otrovnosti analitičkim metodama.

Oblast kliničke toksikologije prepoznaje i obrađuje trovanje kako hronično tako akutno. Direktni doprinosi su u obradi pacijenata otrovanih hemikalijama i razvoj novih tehnika za obradu intoksikanata.

Toksikologija okoline je relativno nova oblast koja proučava efekte hemikalija na život čoveka i ekosisteme, i indirektno na ljudsko zdravlje. Ona proučava efekte hemikalija na ekosisteme i na ljude posle izlaganja niskih doza iz okoline.

Toksikologija lekova igra glavnu ulogu u pretkliničkoj proceni bezbednosti hemikalija, koje treba upotrebiti kao lek. Toksikologija lekova takodje proučava sporedne efekte koji se zapažaju u toku kliničke primene. Ona proučava potencijalne efekte lekova posle upotrebe visokih doza, obuhvatajući sporedne mehanizme.

Profesionalna toksikologija proučava akutnu i hroničnu toksičnost hemikalija i ubraja se u toksikologiju radne okoline. I akutno i hronično profesionalno trovanje ima glavni uticaj na razvoj toksikologije u opšte. Profesionalna toksikologija pomaže razvoj postupaka za bezbednost i prevenciju intoksikanata na radnom mestu i pomaže u definisanju granica izlaganja dejstvu. Ona procenjuje potencijal štetnih efekata hemikalija korišćenih na radnom mestu i predlaže zaštitne

mere.

Toksikologija pesticida obuhvata razvoj novih pesticida i bezbednu formulaciju pesticida. Toksikologija pesticida takodje karakteriše potencijalne rizike zdravlja opšte populacije prouzrokovane ostacima pesticida u hrani i vodi za piće.

3. TOKSIČKI EFEKTI

Prema vremenskoj skali toksički efekti se mogu podeliti na akutne i zakasnele, prema opštoj lociranosti dejstva na lokalne, sistemske, i specifičnog organa, ili na osnovu mehanizama toksičnosti reverzibilni i ireverzibilni. Akutni toksični efekti su oni koji se dešavaju posle kraćeg izlaganja hemikaliji. Akutni toksički efekti obično se razvijaju naglo posle jednokratne ili višekratne upotrebe hemikalije. Medjutim i akutno izlaganje može da proizvede zakasnelu toksičnost. Na primer, inhalacija HCN prouzrokuje smrt za manje od jednog minuta, dok doza 2,3,7,8-tetra-hlor-di-benzo-dioxin prouzrokuje smrt posle dve ili više nedelja. Hronični efekti su efekti koji se javljaju posle ponovljenog izlaganja hemijskoj supstanci. Brojne hemikalije proizvode štetne efekte posle nekoliko meseci kontinualnog izlaganja. Na primer inhalacija hloroforma u kraćem periodu vremena može prouzrokovati anesteziju, a duži intervali izlaganja znatno nižoj koncentraciji hloroforma prouzrokuju oštećenja jetre. Karcinogeni efekti hemikalija obično imaju dug latentni period, tumori mogu biti primećeni i posle niza godina ili decenija.

Toksički efekti hemikalija se mogu klasifikovati na osnovu tipa interakcija hemikalije i organizma. Toksički efekti mogu biti prouzrokovani reverzibilnim ili ireverzibilnim interakcijama. Reverzibilne interakcije odgovorne za toksičke efekte su određene koncentracijom hemikalije. Ireverzibilni efekti su često prouzrokovani kovalentnim vezama toksičkih hemikalija sa biološkim makromolekulima.

Kod reverzibilnih interakcija kada koncentracija ksenobiotika opada sa izlučivanjem ili biotransformacijom, paralelno opada i posmatrani toksički efekat. Posle kompletnog izlučivanja toksičkog agensa toksički efekti se redukuju na nulu. Klasičan primer reverzibilnog toksičkog efekta je ugljenmonoksid. Ugljenmonoksid se sjedinjuje sa hemoglobinom gradeći stabilni kompleks hemoglobin-ugljenmonoksid i sjedinjavanje sa kiseonikom je blokirano. Kao rezultat sprečava se transport kiseonika u krv iz pluća, koncentracija kiseonika u tkivima se smanjuje i ćelije osetljive na kiseonik umiru. Toksički efekti ugljenmonoksida su u korelaciji direktno sa koncentracijom ugljenikovog kompleksa u krvi, čija koncentracija zavisi od od inhalirane koncentracije ugljenmonoksida. Posle izlučivanja ugljenmonoksida i preživljavanja akutne intoksikacije nema toksičkih efekata.

Ireverzibilni toksički efekti su prouzrokovani kovalentnim vezama toksičkih hemikalija sa biološkim makromolekulima. Pod ekstremnim uslovima, ne dolazi do modifikacije makromolekula, posle izlučivanja toksičkog agensa, toksički efekti ostaju. Posle izlaganja dejstvu, toksički agens će proizvoditi dodatne efekte, mnogi hemijski karcenogeni deluju kroz ireverzibilne promene na makromolekulima.

4. MEHANIZMI TRANSPORTA KSENOBIOTIKA

Koža, pluća, i ćelije trakta su glavne barijere otrovnim hemikalijama koje se nalaze u okolini. Ksenobiotici prolaze ove barijere i ulaze u cirkulaciju procesom apsorpcije. Mnoge toksičke hemikalije prolaze kroz membrane difuzijom. Brzina njihove difuzije zavisi od rastvorljivosti lipida i u korelaciji su sa njihovim odnosom rastvorljivosti u organskom rastvaraču sa rastvorljivošću u vodi.

Brzina kretanja nepolarnih ksenobiotika kroz membrane može se predstaviti Fikovim zakonom difuzije. Polarni molekuli i elektroliti male molekularne mase se ponašaju slično.

Brzina difuzije ksenobiotika zavisi od koncentracionog gradijenta kroz membranu $(c_i - c_{i-1})$, raspoložive površine za razmenu S , prečnika membrane d , i konstante difuzije k_d .

Tako se brzina difuzije ksenobiotika može definisati jednačinom (1).

$$\frac{dc_i}{dt} = k_d \frac{d}{S} (c_i - c_{i-1}) \quad (1)$$

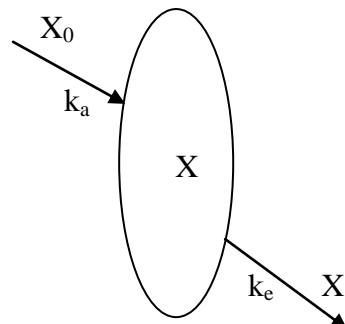
Ova brzina je u relaciji sa veličinom i strukturom molekula, prostornom konfiguracijom molekula, i stepenom jonizacije i lipidne rastvorljivosti ksenobiotka.

5. TOKSIKOKINETIKA

Toksički odziv na dejstvo hemikalija zavisi od magnitude, trajanja, frekvencije, i načina izlaganja. Ovo određuje količinu materijala kojoj neki organizam može biti izložen, i stoga količinu materijala koja može biti apsorbovana. Kasnije se određuje količina raspoloživog distribuiranog materijala i formiranje toksičkih metabolita i stoga i verovatnoću indukcije toksičkih efekata. Suprotno apsorpciji i akumulaciji metabolita je proces eliminacije. Svi ovi faktori definišu zadržavanje ksenobiotika u organizmu. Vremenska dispozicija toksičkih ksenobiotika u organizmu definiše toksikokinetiku. Većina principa i metodologija primenjenih na toksikokinetiku prvo definiše model. Ako se ispituje kinetika hemikalije koja se koristi kao lek onda je to farmakokinetika.

Cilj toksikokinetike je da kvantificira dinamiku apsorpcije, distribucije, biotransformacije i eliminacije ksenobiotika u živom organizmu.

Najjednostavniji toksikokinetički model, telo posmatra kao jedinstvenu celinu unutar koje se ksenobiotici uniformno raspoređuju u toku vremena.



Slika 2. Makroskopski model toksičkog dejstva hemikalije

Matematički model dejstva hemikalije na organizam koji uzima u obzir dozu, toksičnost i brzinu eliminacije iz organizma dat je jednačinom (2):

$$X_0 k_a - X k_e = \frac{dX}{dt} \quad (2)$$

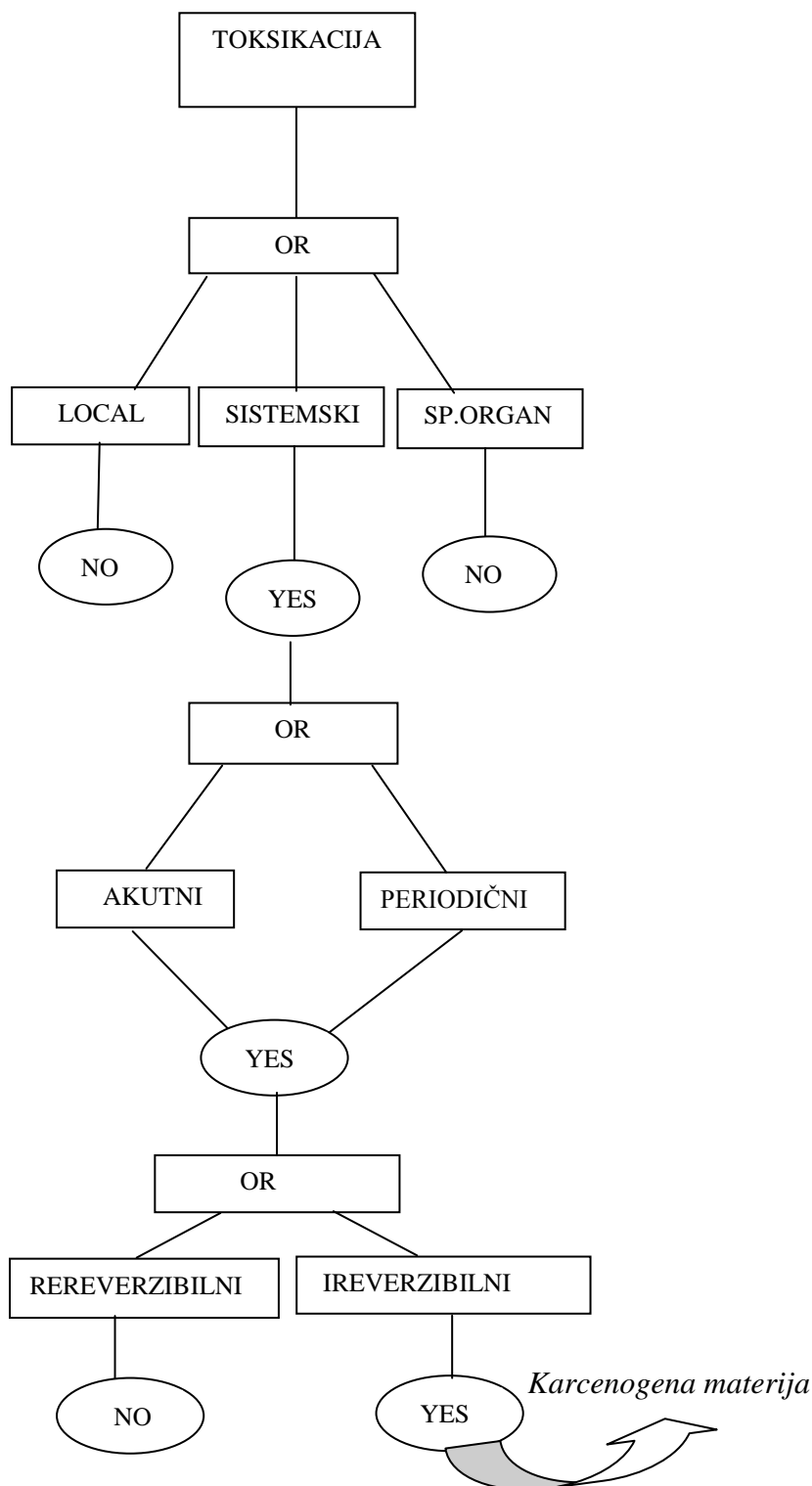
gde je X količina hemikalije u vremenu t u organizmu, X_0 totalna doza, k_a i k_e specifične konstante apsorpcije i eliminacije prvog reda.

6. PROCENA RIZIKA

Za kvantifikaciju rizika od raka pri dejstvu karcinogena koriste se matematički modeli. Glavni problem odziva na doze i ekstrapolacije rizika je određivanje odgovarajućeg matematičkog modela za predikciju efekata pri hipotetičko niskom nivou dejstva. Razvijeno je nekoliko modela i većina od njih sadrži analitičke funkcije, koje sasvim dobro fituju

eksperimentalni opseg doze i takodje sadrže doze-odziv funkcionalnosti. Većina modela se razlikuje po funkcijama koje se koriste za ocenu odziva na veoma male opsege doza.

Uzročno-posledična analiza toksikacije može biti predstavljene stablom događaja kao što je pokazano na slici 3.



Slika 3. Stablo specifičnog hazarda

U opšte matematički modeli koji se koriste u proceni kancerogenog rizika mogu se podeliti u četiri grupe: 1- linearni modele, 2-statističke ili modelieraspodele, 3-mehanističke modele, i 4-ostali modeli kao što su statističko-farmakokinetički i vreme-tumor modeli. Linerana

ekstrapolacija obuhvata presek prave linije između originala (nulte doze) i gornje granice poverenja odziva najniže eksperimentalne doze. Distribicioni modeli su zasnovani na populacionim funkcijama, pod pretpostavkom da svaki član populacije ima kritičku dozu. Mehanistički modeli su zasnovani na postojećim mehanizmima hemijskih karcinogenata. Svaki model reflektuje pretpostavku da tumor potiče od jedne ćelije. Kod ostalih modela karcinogenost mnogih hemikalija je zasnovana na njihovoj biotransformaciji.

7. ZAKLJUČCI

U radu su proučavani toksički efekti okoline na ljudska tkiva i organe. Ilustrovana su paralelno akutna i hronična delovanja, zatim lokalna, sistemska i specifična dejstva. Istraživani su opšti mehanizmi toksikacije ljudskog organizma. Izveden je makroskopski matematički model trovanja organizma.

Definisana je brzina transporta ksenobiotika difuzijom i specifične konstante toksikokinetike. Mehanistički modeli za predikciju karcinoma se zasnivaju na mehanizmima karcinogenata.

OZNAKE

$(c_i - c_{i-1})$ - koncentracioni gradijent kroz membranu, mole/m³

d - prečnika membrane, m

k_a - konstanta apsorpcije, s⁻¹

k_d - konstanta difuzije, m/s

k_e - konstanta eliminacije, s⁻¹

S - raspoloživa površina za razmenu, m²

X - količina hemikalije u vremenu t u organizmu, mole

X_0 totalna doza ksenobiotika, mole

LITERATURA

- [1] S. Končar-Djurdjević, Zaštita životne sredine, Rad, Beograd, 1971.
- [2] I. Cvetkovic, Perunicic M., Z. Divac, Properties and handling recommendation of tri-chloro-ethylene and benzene used in chemical laboratories, *Comput. Ecol. Eng.* **1**(1)63-72, 2005.
- [3] O. Stojanovic, Stojanovic N., DJ. Kosanovic, Štetne i opasne materije, »Rad«, Beograd, 1984.
- [4] Lj. Vitorovic, Skrlj M., Mitic, N. V., Levata S., Otrovnost hemikalija u Jugoslaviji, PS, «Grmec», Beograd, 1996.
- [5] J. Savković-Stevanović, Waste water transport system safety, *EG2009-Environment and Geology*, WSEAS, ID 625-187, pp.71-76, University of Brasov, Romania, Sept.24-26, 2009.
- [6] J. Savkovic-Stevanovic, Reliability and safety analysis of the process plant, *Petroleum and Coal*, **56** (4) 62-68, 2010.



PROCESS DISCOVERING PROBLEMS IN MANAGEMENT

PROCESI OTKRIVANJA PROBLEMA U MENADŽMENTU

¹ J.Savković-Stevanović, ¹ M.Ivanović-Knežević, ² M.Peruničić

¹ Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia

² Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia

¹ Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija

² Tehnološki fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija,

savkovic@tmf.bg.ac.rs, maji@tmf.bg.ac.rs, perun@uns.ac.rs

Abstract

Approch to problem discovering is proactive, creative, and its basic fondation is identification, anticipation future problems and their influence to the system today and tomorrow. Process problem discovering consists from two parts: anticipation of problem discovering and anticipation benefits discovering. At the problems discovering it takes care about environment research, prediction, identification, and problem analysis, which implicit influence to the system and explicit appears, and have strong influence in the future. Principle of benefit discovering i.e. relative benefit occusion, which seldom consider at the problem solution, is in benefit identification, time and place producing and their possibilities which need to use in the aim of the system function. In this paper the managemnet system which has proactive behaviour in achievement in organization and control gives answer to corresponding question „what . . . if “ was examined. Such as systems generate recognition and location and show to corresponding system for problem solving.

Keywords: Problem discovering, problem definition method, identification, prdiction, proactive management.

Izvod

Pristup otkrivanja problema je proaktivan, kreativan, i njegovo osnovno stanovište je identifikacija, anticipacija budućih problema i njihovog uticaja na sistem danas i sutra. Proces otkrivanja problema sastoji se iz dva dela anticipacije otkrivanja problema i anticipacije otkrivanja povoljnosti. Kod otkrivanja problema radi se o istraživanju okruženja, predikciji, identifikaciji i analizi problema, koji implicitno utiču na sistem, a eksplicitno se pojavljuju i imaju snažno delovanje u budućnosti. Suština otkrivanja povoljnosti odnosno relativno povoljnih prilika, koje se retko opažaju pri procesu rešavanja problema, je u identifikaciji povoljnosti, vremena i mesta njihovog nastajanja, i njihove mogućnosti, koje treba iskoristiti za ciljeve funkcionisanja sistema. U ovom radu ispitivan je proces donošenja odluka u menadžmentu, koji ima proaktivno ponašanje u nastojanju da u organizaciji i upravljanju da odgovor na pitanje „šta ... ako ...”. Ovakvi sistemi generišu prepoznavanje i lociranje problema i upućuju na odgovarajući sistem za rešavanje problema.

Ključne reči: Okrivanje problema, definisanje problema, identifikacija, predikcija, proaktivni menadžment.

1.UVOD

Pristup procesa rešavanja problema polazi od činjenice da je problem odlučivanja evidentiran i da se traži njegovo adekvatno rešenje. U praksi su poznate dve metode rešavanja problema kvalitativna i kvantitativna. U analizi uzroka se kvalitativna i kvantitativna metoda tretiraju kao dva različita nivoa apstrakcije.

Kod procesa rešavanja problema polazno stanovište je reaktivno usredsredjeno na problem analitičkog opisa i analizu problema, što je slučaj kod većine do sada korišćenih sistema [1]-[3].

Kvantitativno usredsredjen način rešavanja problema polazi od dobro strukturisanih problemskih situacija, i koristi matematičke probleme za iznalaženje optimalnih rešenja. Ovaj način je naučno zasnovan i ima svoje uporište u metodama i tehnikama upravljanja[4]-[6]. Faze ovog naučnog pristupa rešavanja problema su: opservacija, definisanje problema, razvoj alternativnih rešenja, verifikacija optimalnog rešenja, i uspostavljanje odgovarajuće kontrole.

Kvalitativan način usredsredjen na menadžersko odlučivanje pre svega je okarakterisan ciljem za iznalaženje zadovoljavajućeg rešenja. Zadovoljavjuće rešenje je pronalaženje i izbor zadovoljavajuće alternative, koja zadovoljava minimum prihvatljivog rešenja. Ovo se uglavnom tiče problemskih situacija koje su slabostukturisane ili polustrukturisane[3]-[4].

U okviru istraživanja u ovom radu ispitivani su procesi otkrivanja problema. Izvršena je karakterizacija faza procesa otkrivanja i procesa rešavanja problema.

2. PROCES OTKRIVANJA PROBLEMA

Proces otkrivanja i rešavanja problema je logičko-metodološki nov pristup. Kod procesa rešavanja problema polazno stanovište je reaktivno, usredsredjeno na problem analitičkih tehnika opisa i analize problema, što je paradigma i bit većine dosada izgradjenih i korišćenih sistema za podršku odlučivanja.

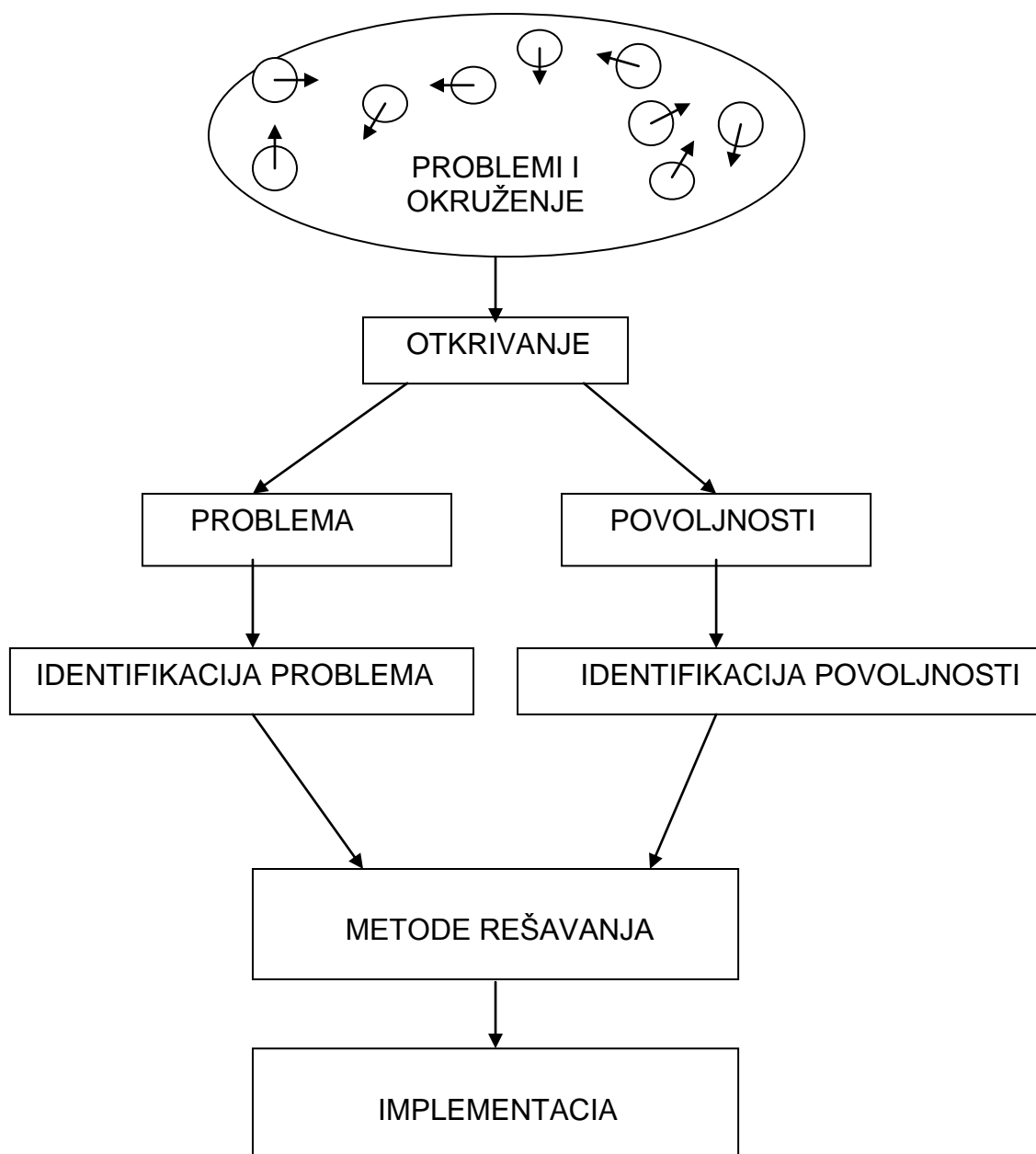
Kod procesa otkrivanja problema osnovno stanovište je identifikacija i anticipacija budućih problema. Identifikacija sistema kod procesa otkrivanja problema obuhvata identifikaciju problema i identifikaciju povoljnosti. Identifikacija problema uključuje istraživanje okruženja, predikciju, i analizu problema koji implicitno utiče na organizaciju, a eksplicitno će se pojaviti u budućnosti. Anticipacija povoljnosti predstavlja anticipaciju relativno povoljnih prilika, koje se ne pokazuju u procesu rešavanja problema. Osnovne faze procesa otkrivanja problema su traženje, identifikacija, rešenje i implementacija.

Proces otkrivanja problema se bavi identifikacijom budućih problema i nalaženjem odgovarajućih rešenja za danas, a proces za otkrivanje povoljnosti iskazuje se dublje i šire. Pri tome se određuju povoljnosti koje se naziru, i koje mogu biti efektivno i efikasno iskorišćene za rešavanje evidentiranih problema.

Bilo koje zapažanje može se objasniti neograničenim brojem hipoteza. Hipoteze se ne mogu zadovoljiti deduktivno, one se indukuju iz zapaženih primera.

Što se osnovne faze traženja tiče, traženje predstavlja iznalaženje budućih problema i/ili povoljnih prilika. Identifikacija je ustvari specifikacija problema i povoljnosti unutar ograničenja sistema. Implementacija se bavi problemom primene rešavanja sa ciljem da se postigne efektivan i kontrolisan rezultat. Dominantne tehnike su ovde kreativno razmišljanje, razvoj alternativa, logičko rezonovanje i liste ishoda.

Metoda egzaktnog definisanja problema nastoji da se problemi odlučivanja tačno definišu i predstave dijagramom tipa mreže. Jedan problem ukazuje na drugi i važno je ustanoviti koren uzročnosti ispitivanog problema. Primena ove metode se sastoji u popisu svih problema i utvrđivanju relacija između njih, numeraciji problema, ispisu brojeva po radnoj logici i njihovom upisu u grane stabla događaja, povezivanju grana usmeravajućim strelicama i analizi stabla događaja.



Slika 1. Dijagram toka procesa otkrivanja problema

Da bi se razvila rešetka, kojom bi gledište eksperta na određeni problem ekspertize bilo relativno adekvatno predstavljeno, neophodno je prethodno odrediti dati problem i jasno postaviti ciljeve analize. Ekspert potom uzima u obzir odgovarajuće entitete i konstrukte, procenjuje i upoređuje entitete s obzirom na odabrane konstrukte, odstranjuje neodgovarajuće entitete i konstrukte koji nisu dovoljno validni, i uvodi nove. Za analiziranje podataka dobivenih ovom tehnikom upotrebljava se faktorska i klasterka analiza.

Pristup procesu otkrivanja problema stavlja akcenat na doktrinu upravljanja percepcijom, osnovne logičko-metodološke faze (traženje, identifikacija, rešavanje, implementacija), na rešavanje polustrukturisanih i nestrukturisanih problema odlučivanja, na tehnike (kreativno razmišljanje, logičko rezonovanje, liste ishoda) i vremenski horizont (srednji i dugi).

Ocena korisnosti posledice očigledno zavisi od postavljenih ciljeva, a sami ciljevi od potreba. Funkcionalan struktura delatnosti uključuje sledeće činioce: potreba- motiv-objekat cilj-predmet uslovi sredine-sredstva-plan-operacija-rezultat-kontrola-ocena.

3.POLUSTRUKTURISANI SISTEMI

Kod slabostrukturisanih i polustrukturisanih sistema proces rešavanja problema može biti posmatran kao način donošenja neprogramiranih odluka sa njihovim redukovanjem, serijom programiranih odluka. Ovo se posebno odnosi na polustrukturisane situacije odlučivanja. Odluke se donose u uslovima neizvesnosti, nisu poznata sva moguća alternativna rešenja, informacije su nepotpune, i uspešno manipulisanje raspoloživim informacijama je nedovoljno.

Sistem za podršku odlučivanja je na modelima zasnovan skup procedura za obradu i tumačenje informacija, koje daju podršku menadžeru u procesu donošenja odluke. Donosilac odluke se koristi rasudjivanjem, znanjem, intuicijom, kreativnošću i posebno metodom poznatom kao heurističko traženje. Metodologija ovog načina rešavanja problema je: ispitivanje, prepoznavanje problema, projektovanje, razvoj i analiza mogućih izbora aktivnosti, izbor i vrednovanje alternativa, selekcija zadovoljavajuće, implementacija izabranog rešenja, i kontrola i sprovođenje odgovarajućih prilagođavanja.

Metod heurističkog traženja je poznat pod nazivom heurističko programiranje, koristi se u ekspertskim sistemima, operacionim istraživanjima i upravljanju. Ovi programi nisu limitirani numeričkim procesima ili sistemskim algoritmima. Radi se o programima koji su sastavni deo sistema za podršku odlučivanja i koji doprinose tome da računari postaju aktivna i korisna sredstva u rešavanju problema odlučivanja odnosno menadžmentu.

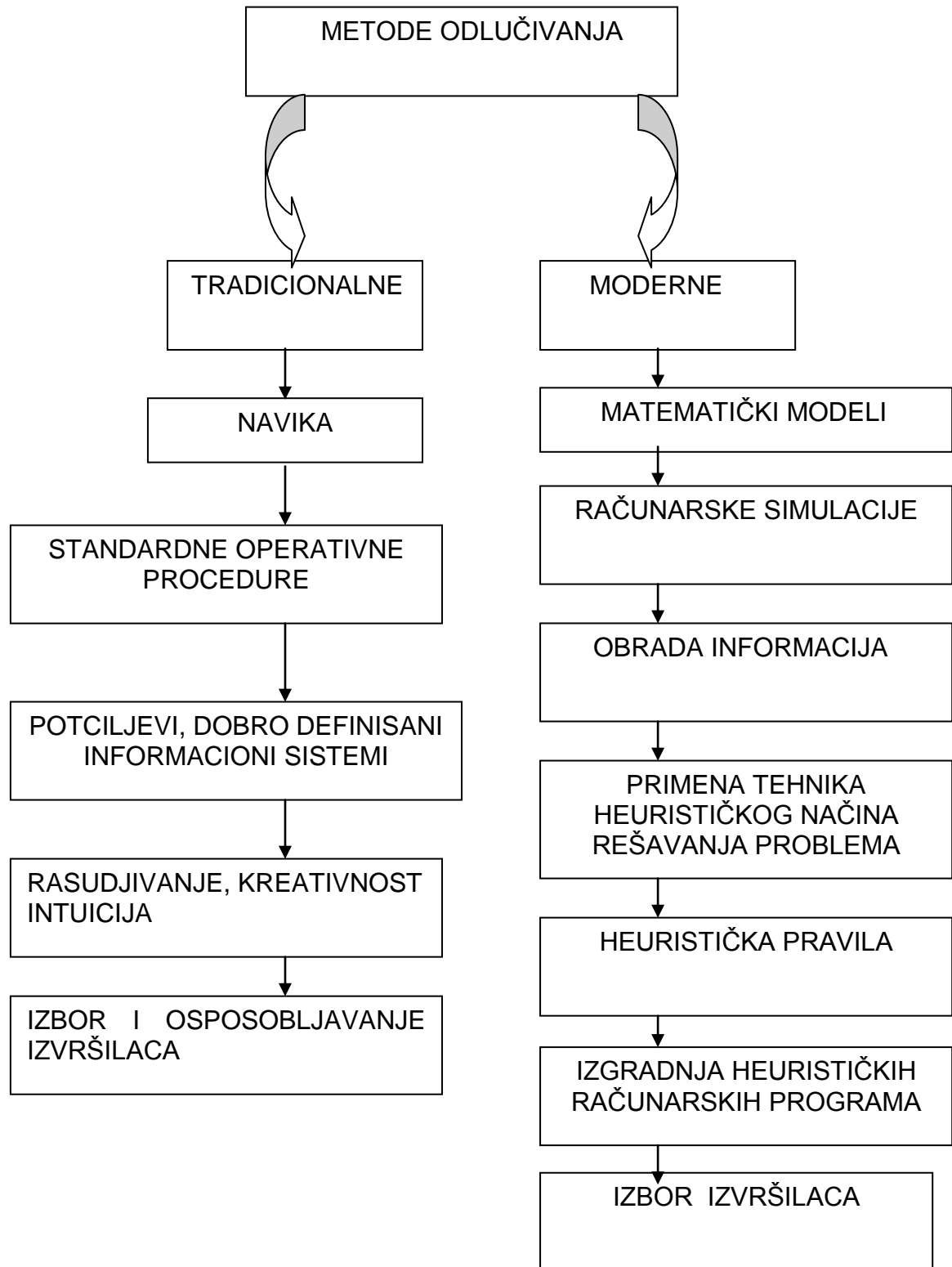
Komparativni prikaz tradicionalnih i modernih metoda odlučivanja dat je na dijagramu pokazanom na slici 2. Navike, standardne operative procedure, sistem potciljeva, dobro definisani informacioni sistemi, kao i matematički modeli, simulacije, i obrada informacija primenjuju se kod strukturisanih odluka. Rasudjivanje, intuicija, kreativnost, heuristička pravila, izbor i osposobljavanje izvršilaca, kao i primene heurističkih metoda rešavanja problema, obuka donosioca odluke i heuristički računarski programi obuhvaćeni su nestrukturisanim odlukama.

4. ODLUČIVANJE U USLOVIMA NEIZVESNOSTI

Menadžer ima svoj teorijski obrazac sveta, on predviđa i nadzire procese i događaje izgrađujući teorije, proveravajući svoje hipoteze, vrednujući iskustveno svedočanstvo. Prema ovom stanovištu, u nastojanjima da se spozna, analizira i predstavi gledište menadžera o određenom problemu ekspertize, upotrebljavaju se rešetke, tehnike kritičnih događaja, kompatibilnost (uparivanje), razlikovanje ciljeva, reklasifikacija i analiza odlučivanja.

Rešetke se sastoje iz elemenata i konstrukata. Elementi su ključni primeri koje daje ekspert, a konstrukti su bipolarne karakteristike, koje svaki element ima u nekoj meri.

Kod tehnike kritičnih događaja naročitu pažnju zaslužuje ono što je presudno vodilo uspešnom ili neuspešnom rešavanju datog problema. Pri opisivanju teških i zanimljivih slučajeva, potrebno je imati na umu da su teški slučajevi netipični uzorak osnovnog skupa slučajeva i da se informacije dobivene o njima moraju obazrivo tumačiti i uopštavati. Ova tehnika je naročito pogodna za sticanje „heuristika“.



Slika 2. Metode odlučivanja

Tehnika sparivanja karakteristika i odluka zahteva da se definiše skup mogućih značajnih karakteristika problema i skup mogućih odluka, a zatim da se upare podskupovi

karakteristika sa odgovarajućim odlukama. Na taj se način umesto izričito, pravila izražavaju prećutno i njih podrazumeva sparivanje karakteristika i odluka. Ova tehnika je povoljnija za spoznaju statičkih nego dinamičkih aspekata rešavanja problema.

Razlikovanje ciljeva je veoma važan pristup pri rešavanju nekog problema odnosno obavljanju nekog zadatka. Pri rešavanju problema postoje konačni cilj, posredni i neposredni ciljevi. U obavljanju nekog zadatka menadžer treba da zamisli celokupnu hijerarhijsku strukturu svih ciljeva. Od menadžera se zahteva da za neki identifikovani cilj u takvoj strukturi navede skupove potrebnih i dovoljnih uslova za razlikovanje cilja od ostalih.

Navodjenjem ovakvih dokaza za sve identifikovane ciljeve, od konačnih do neposrednih, opisuje se prava priroda tih ciljeva i ujedno izgrađuje strukturisani model o datom problemu.

Za razliku od nekih metoda u kojima menadžer započinje opisivanjem činjenica, karakteristika, simptoma i njihovog grupisanju približavajući se konačnom cilju kod reklasifikacije je smer obrnut. Polazi se od ciljeva unatrag ka činjenicama, karakteristikama i simptomima. Zadatak menadžera je da svaki pojedinačni cilj razdvoji na potciljeve i reklasifikuje, uzroke i dokaze za te ciljeve.

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu je izvršena analiza procesa otkrivanja problema. Komparativno su proučavane metode odlučivanja u uslovima neizvesnosti. Ispitivani su polustrukturisani i strukturisani sistemi odlučivanja. Doprinos istraživanja u ovom radu je razvoj procesa za prepoznavanje, lociranje i diferenciranje problema.

Klasifikovane su neke metode uspešnog odlučivanja kao i odgovarajuća pomoćna sredstva kao što su tabele odlučivanja i stablo odlučivanja.

LITERATURA

- [1] J.Savković-Stevanović, An advanced learning and discovering system, *Transcation on Information Science and Applications*, **7**(7)2010,1005-1014.
- [2] J.Savković-Stevanović, Informatika, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2007.
- [3] J.Savković-Stevanović, Novi model za podršku menadžmenta, Tesla Fest2004, 12-15 oktobar, Novi Sad, 2004.
- [4] M.Peruničić, M. Ivanović-Knezević, Modelovanje sistema za podrške odlučivanja, IES2010-XX Simpozijum i seminar o informacionim i ekspertskim sistemima u procesnoj industriji, pp.45,Beograd,29.-30. oktobra, 2010.
- [5] T.Mošorinac,J.Savković-Stevanović Sistem za upravljanje projektom, Međunarodni kongres»Inženjerstvo materijali i menadžment u procesnoj industriji » Jahorina, Republika Srpska,BIH, rad 4 str.,CD-ROM,14-16 oktobar,2009.
- [6] J.Savković-Stevanović, J.,T.Mošorinac, Menadžment hemijskog industrijskog postrojenja, I Međunarodni kongres»Inženjerstvo materijali i menadžment u procesnoj industriji »Jahorina, Republika Srpska,BIH, rad 4 str.,CD-ROM,14-16 oktobar,2009.



OPTIMIZATION METHODS IN PROCESS INTEGRATION

OPTIMIZACIONE METODE U INTEGRACIJI PROCESA

S.Žerajić, J.Savković-Stevanović

¹ Faculty of Technology, University of Nis, Leskovac,
B.Oslobodjenja 124, 16000 Leskovac, Serbia

² Faculty of Technology, University of Belgrade, Beograd, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Serbia

¹ Tehnološki fakultet Univerziteta u Nišu, Leskovac, B.Oslobodjenja 124, 16000 Leskovac, Srbija,

² Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija,
zerajic@yahoo.com; savkovic@tmf.bg.ac.rs

Abstract

Optimal integration process systems request models, process object functions and integration parameters criteria. Optimization in process integration is more complex if need to control with more input variables. Vectors of these variables are represented by channels. Task of optimization leads to such variables establishing which satisfied minimum and maximum object functions vectors and integration parameters vector. This complexity increases when optimal operation region often needs to satisfied limited conditions as some added constraints. In the frame of investigation in this paper the integrated optimization method of the bioprocess for ethanol production from biomass was examined.

Keywords: Integration, parameters, multichannel optimization, optimal region of operation, object function.

Izvod

Sistemi za optimalnu integraciju procesa zahtevaju modele, kriterijume procesnih funkcija cilja i kriterijume integracionih parametara. Optimizacija u integraciji procesa je složeniji ako je potrebno upravljati sa više ulaznih promenljivih. Nizovi ovih promenljivih se predstavljaju kanalima. Zadatak optimizacije se svodi na takvo postavljanje promenljivih koje osiguravaju uslov minimuma i maksimuma vektora funkcija cilja i vektora integracionih parametara. Ova složenost se uvećava kada je optimalni režim rada često potrebno zadovoljiti uz određene uslove kao neka dopunska ograničenja. U okviru istraživanja u ovom radu ispitivana je optimizaciona metoda integracije kod bioprocasa za dobijanje etanola iz biomase.

Ključne reči: Integracija, parametri, više kanalna optimizacija, optimalni režim rada, funkcije cilja.

1. UVOD

Princip maksimuma predstavlja vezu između niza teorema teorije optimizacije, čiji sadržaj utvrđuje neophodne uslove za postavljanje zakona za optimizaciju. Ti uslovi su uglavnom dovoljni. Sistemi za optimizaciju procesa zahtevaju modele, odgovarajuće kriterijume funkcija cilja i ograničenja. Pri tome se pretpostavlja da se vodjeni proces opisuje sistemom običnih diferencijalnih jednačina.

Problem formulacije i definicije je možda najkritičniji korak u rešavanju problema koji uključuju optimizaciju. Problem formulisanja zahteva identifikaciju glavnih elemenata konceptualnih postavki date specifikacije i njihovu organizaciju opisa odgovarajućim formalizmom, kao što su funkcija cilja i matematički model procesa.

Funkcija cilja, u osnovi ekonomski kriterijum, predstavlja dobit ili troškove u izrazima ključnih promenljivih procesa koji se analizira. Model procesa ograničenja opisuju realcije između ključnih promenljivih. Veoma je važno da se primeni sistemski pristup za povezivanje promenljivih i empirijskih realcija u razvoju jednog optimizacionog rešenja [1],[2].

Optimizacija bilo kog procesa sastoji se u pronalaženju optimuma posmatrane funkcije cilja ili optimalnih uslova vođenja ispitivanog procesa [3]-[10]. Pri određivanju optimuma neophodno je odrediti kriterijum optimalnosti. U zavisnosti od realnih uslova kao kriterijumi optimalnosti mogu se uzeti tehnološki kriterijumi, na primer maksimalni kapacitet proizvoda po jedinici zapremine ili ekonomski kriterijum, na primer minimalna cena pri zadatoj produktivnosti.

Na osnovu postavljenih kriterijuma optimizacije, postavlja se funkcija cilja koja daje zavisnost kriterijuma optimizacije od parametara koji utiču na njegovu vrednost. Zadatak optimizacije se svodi na pronalaženje ekstremuma, maksimuma ili minimuma, funkcije cilja.

U ovom radu je ispitivana integralna metoda optimizacije i njena primena u bioprocesima.

2. METODE OPTIMIZACIJE

Uopšte uzevši postoje dva pristupa u optimizaciji procesa statički i dinamički. Statička optimizacija rešava zadatke postavljanja i ostvarivanja optimalnog modela procesa, a dinamička za postavljanje i ostvarivanje sistema za optimalno vođenje procesa. U zavisnosti od karaktera matematičkih modela upotrebljavaju se različite metode optimizacije. Zajednička karakteristika svih metoda optimizacije je pronalaženje minimuma ili maksimuma odzivnog prostora, opisanog funkcijom cilja. Odzivni prostor se može, prikazivati u dvodimenzionalnoj odzivnoj ravni pri čemu se linije sa konstantnim vrednostima funkcije cilja nazivaju konturne krive ili linije konstantnog nivoa [1].

Pri izboru metode optimizacije neophodno je da se predvidi obim računanja, složenost metode, veličine zadatka, troškova itd.. U tu svrhu potrebno je analizirati osnovne podatke i osnovne relacije među promenljivim procesa. Naročito su svrshodne algoritamske optimizacione šeme. Na osnovu ovih algoritama razvijaju se ciljni moduli koje čine na primer, parametarska optimizacija, kompleksna optimizacija (više kanalna optimizacija, optimizacija u realnom vremenu), i optimizacija direktnim pretraživanjem [2].

Analitičke metode su klasične metode određivanja ekstremuma funkcije. Koriste se kada su optimalne funkcije zadate analitički i kada se radi sa manjim brojem promenljivih. Primena analitičkih metoda u praksi je znatno ograničena kada je u pitanju veći broj promenljivih i kada postoje ograničenja funkcija cilja. Metode linearne optimizacije imaju zadatak da pronadju optimum u modelima sa linearnim jednačinama [3].

Kod dinamičkog programiranja funkcija cilja je funkcija vremena a zadatak optimalnog vođenja se svodi na postizanje ekstremne vrednosti određenog kriterijuma po vremenu [4]. Dinamička optimizacija je metoda vođenja procesa pri kojoj se proces održava na optimumu, a prelaz iz jednog stanja u drugo ostvaruje se na najbrži način. Dinamička optimizacija je složenija od statičke jer je vezana za određene funkcije vremena, a ne pojedinačnih veličina.

Optimizacione metode u integraciji procesa proučavane su u radovima [9]-[10].

3. INTEGRALNA METODA OPTIMIZACIJE

Integralna metoda optimizacije se zasniva na multiparametarskoj i multikriterijalnoj optimizaciji više funkcija cilja.

Multiparametarska optimizacija može se prikazati matricom parcijalnih izvoda u obliku:

$$\partial(\text{rešenje}) / \partial(\text{parametar}) \quad (1)$$

ili posredno

$$\frac{\partial \ln x_i}{\partial \ln \alpha_j} = \frac{\alpha_j}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \alpha_j} \quad (2)$$

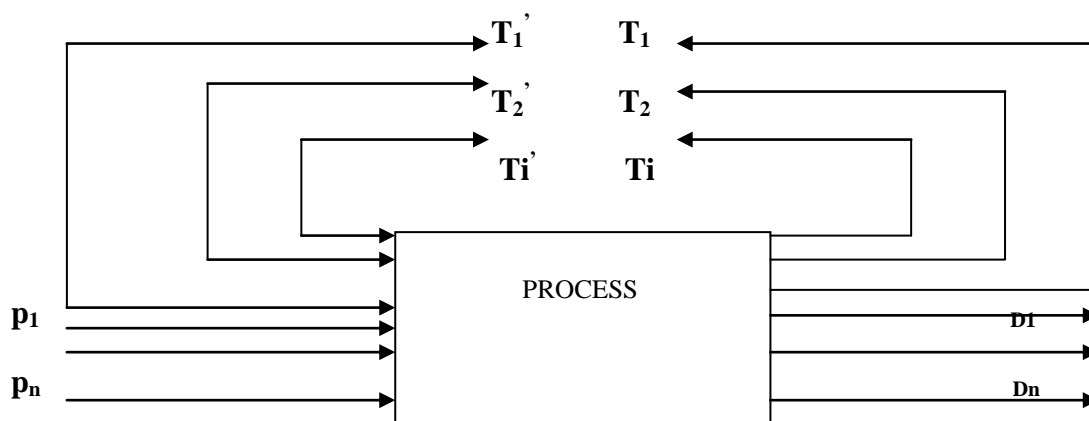
inicira relativna značajnost parametra α_j n arešenje x_i .

Višeparametarska šema procesa za optimizaciju pokazana na slici 2 [9], prikazuje vektor parametara p , tokove (T and T'), i zavisne varijable (D). Vrednost $T=T'=D=p=0$ predstavljaju rešenje pri nominalnim parametarskim vrednostima. Odstupanja od nominalnih vrednosti mogu se izraziti sledećim jednačinama.

$$T_i = \sum_{j=1}^t [T_i, T_j'] T_j' + \sum_{k=1}^m [T_i, p_k] p_k \quad (3)$$

$$D_i = \sum_{j=1}^t [D_i, T_j'] T_j' + \sum_{k=1}^m [D_i, p_k] p_k \quad (4)$$

gde je t broj tokova, m broj parametara, a $p = [p_1^T, p_2^T, \dots]^T$, $D = [D_1^T, D_2^T, \dots]^T$, $T = [T_1^T, T_2^T, \dots]^T$.



Slika 1. Višeparametarska analiza procesa

Višekriterijalna optimizacija se postiže traženjem optimuma funkcije cilja u odnosu na više kriterijuma optimalnosti. Ovakvi optimizacioni sistemi zahtevaju optimizatore, modele i podsisteme za računanje kriterijuma. Ovde se mogu koristiti uporedni podsistemi.

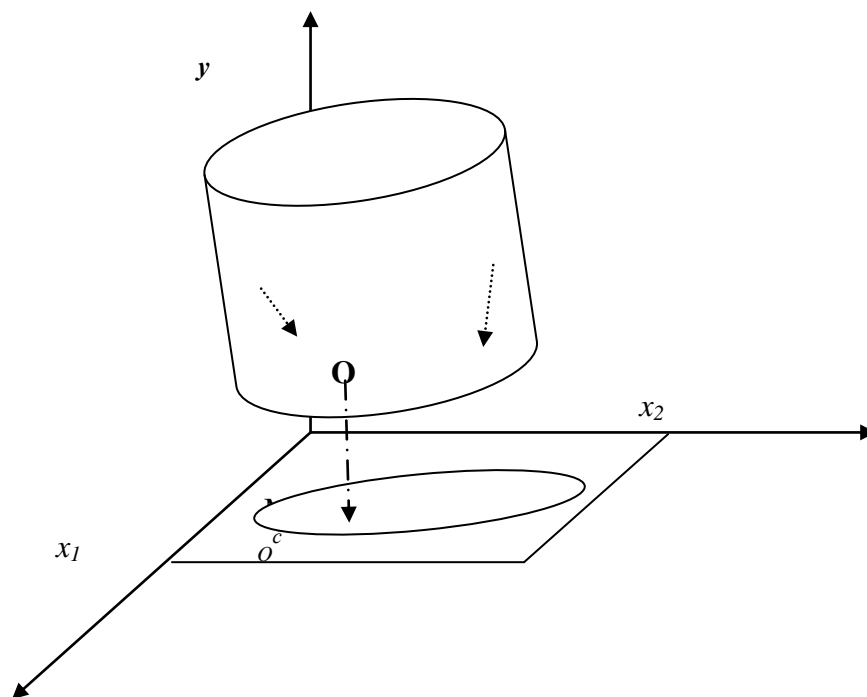
Multikriterijalna optimizacija je složenija ako se upravlja sa nekoliko ulaznih promenljivih, tada su ciljne funkcije y_1, y_2, \dots, y_n funkcije više promenljivih x_1, x_2, \dots, x_n . Zadatak optimizacije se ovde svodi na takvo postavljanje promenljivih x_i , da se osigura uslov minimuma ili maksimuma F^0 .

$$F^0 = f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{ekstremum} \quad (5)$$

Druga složenost se sastoji u tome da optimalni režim rada treba da zadovolji i neke određene uslove, neka dopunska ograničenja.

Pri optimizaciji veličine $H_j, j=1,2,3,\dots,m$ funkcije ulaznih promenljivih x_1, x_2, \dots, x_n ne smeju prekoračiti određena područja (slika 2). Ovi dopunski uslovi mogu se iskazati u sledećem obliku.

$$H_j(x_1, x_2, \dots, x_n) \leq 0 \quad (6)$$



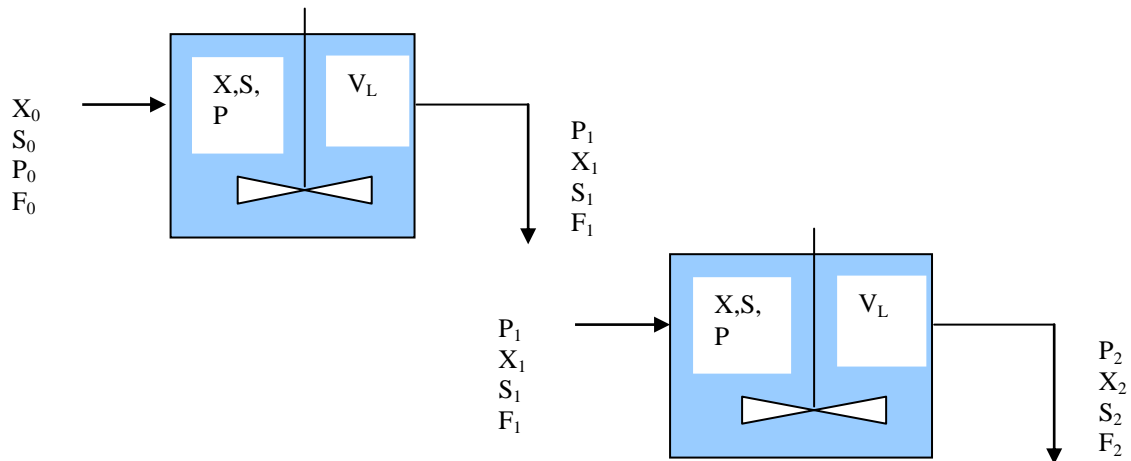
Slika 2. Traženje optimuma uz dopunska ograničenja

Kada bi se ovakva optimizacija ostvarivala uobičajenim optimizacionim metodama, menjanjem samo jedne promenljive, dok su sve ostale konstantne, postojala bi velika verovatnoća da se odredi lažni optimum. Dakle, potrebno je odrediti optimalne odnose između promenljivih. Pri tome se koriste metode, koje određuju optimalne odnose između promenljivih pri istovremenom menjanju svih promenljivih. Vrednosti promenljivih na osnovnom nivou koji odgovara prvom pokušaju pri kretanju po gradijentu od početne tačke određuju se iz linearnog odnosa negativnog i pozitivnog priraštaja. U novim uslovima postavlja se novi pokušaj i nalaze vrednosti funkcija cilja i integracionih parametara. Iterativni postupak se ponavlja sekvencijalno dok vrednost izlazne funkcije cilja raste ili opada. Kada vrednosti funkcija cilja i optimizacionih parametara postanu konstantne onda su postignuti optimalni uslovi integracije.

Posle nalaženja oblasti na odzivnoj površini, koja odgovara optimalnim uslovima odvijanja procesa, pristupa se detaljnom ispitivanju stacionarne oblasti gde promena vrednosti promenljivih bitno ne utiče na promenu vrednosti funkcija cilja i integracionih parametara.

4.OPTIMIZACIJA BIOPROCESA

Ispitivana optimizaciona metoda je primenjena kod bioprocesa za dobijanja etanola u prisustvu *S.Cervisiae* u anaerobnim uslovima iz biomase. Kontinualni bioproces u stacionarnom protočnom bioreaktoru sa mešanjem je bioproces sa slobodno suspendovanim ćelijama. Kao nutrijent korišćena je glukoza. Šema procesa pokazana je na slici 3.



Slika3. Škica bioprocesa za proizvodnju etanola

Kontinualni bioproces u stacionarnom protočnom bioreaktoru sa mešanjem je bioproces sa slobodno suspendovanim ćelijama. U cilju analize i optimizacije, model bioprocesa se najpre izvodi za nestacionarni režim, a zatim se uvode stacionarna ograničenja.

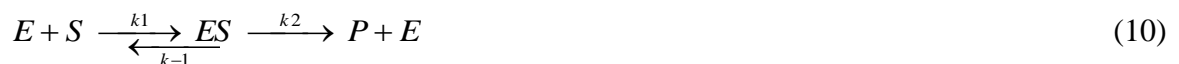
Matematički model procesa

$$F_{i-1}c_{X,i-1} - F_i c_{X,i} + Vr_X = V \frac{dc_{X,i}}{dt} \text{ ili } Dc_{X,i-1} - Dc_{X,i} + r_X = \frac{dc_{X,i}}{dt} \quad (7)$$

$$F_{i-1}c_{S,i-1} - F_i c_{S,i} + Vr_S = V \frac{dc_{S,i}}{dt} \text{ ili } Dc_{S,i-1} - Dc_{S,i} + r_S = \frac{dc_{S,i}}{dt} \quad (8)$$

$$F_{i-1}c_{P,i-1} - F_i c_{P,i} + Vr_P = V \frac{dc_{P,i}}{dt} \text{ ili } Dc_{P,i-1} - Dc_{P,i} + r_P = \frac{dc_{P,i}}{dt} \quad (9)$$

Izraz za reakcionu brzinu dobija se iz kinetičkog modela enzimske reakcije:



Brzina potrošnje supstrta,

$$\frac{dc_S}{dt} = k_1 \cdot c_E \cdot c_S - k_{-1} \cdot c_{ES} - k_2 \cdot c_{ES} \quad (11)$$

brzina formiranja produkta

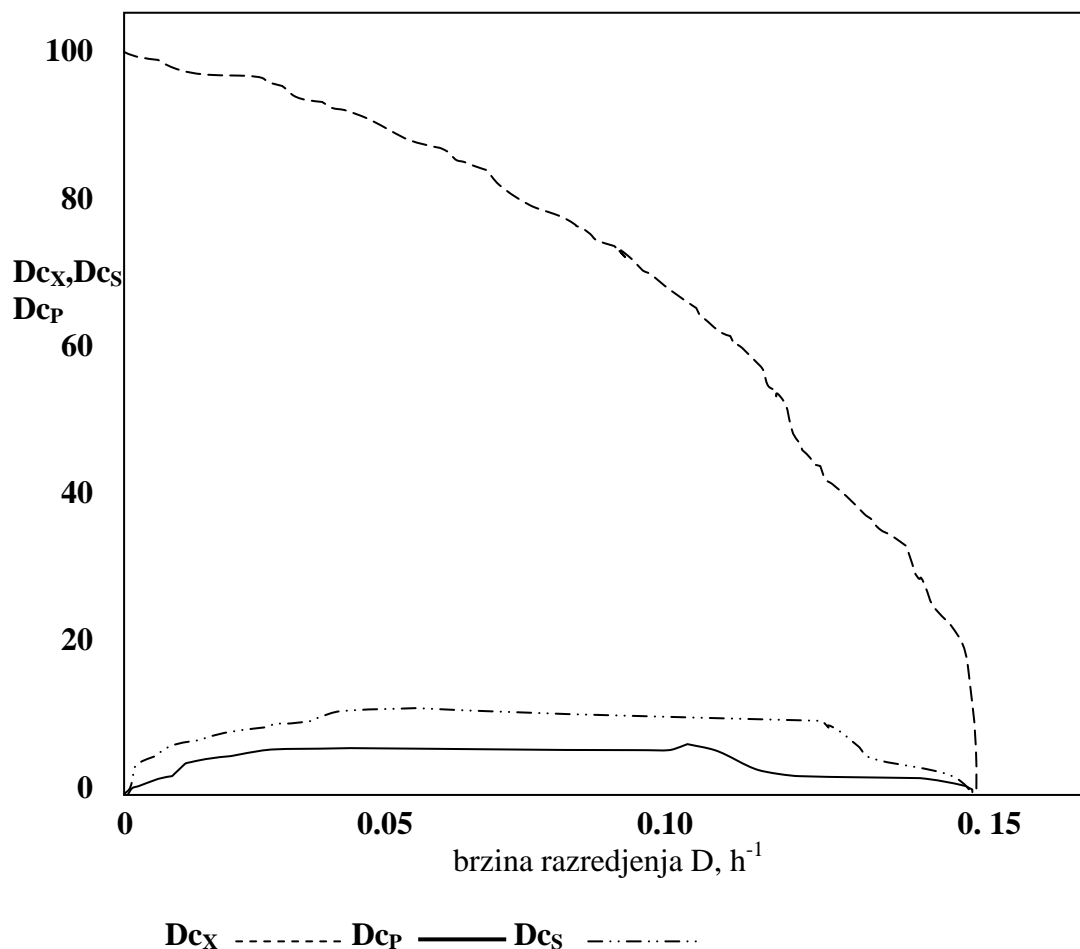
$$v = \frac{dc_P}{dt} = k_2 \cdot c_{ES} \quad (12)$$

gde je E is enzim, S je supstrat, P je proizvod, c je koncentracija i k je specifična biohemijska konstanta.

Rešenja za nalaženje optimalnih funkcija cilja, uslova za minimalnu potrošnju supstrata (glukoze) i maksimalnu produkciju etanola dobijaju se u uslovima ekstremuma, odnosno izjednačavanjem desne strane jednačina (8) i (9) sa nulom.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Dobiveni rezultati za bioproces za dobijanje etanola pokazani su na slici 4.



Slika 4. Promene produktivnosti etanola, trošenja glukoze i biomase u uslovima stacionarnosti

Dobijene krive omogućavaju optimalno vođenje procesa fermentacije koje zadovoljava sve posmatrane funkcije cilja.

6. ZAKLJUČCI

U radu je razvijena metoda multiparametrske i multikriterijalne optimizacije. Ispitivana je integralna metoda optimizacije koja se zasniva na multiparametarskoj i multikriterijalnoj optimizaciji više funkcija cilja.

Izvršeno je definisanje funkcija cilja anaerobnog procesa fermentacije za dobijanje etanola. Nadjeni su uslovi optimalne produktivnosti etanola i minimalne potrošnje glukoze pri optimalnoj koncentraciji biomase.

LITERATURA

- [1] J.Savković-Stevanović, Stohastički modeli u analizi o optimizaciji procesa, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1982.
- [2] T.F.Edgar, D.M. Himmelblau, Optimization of Chemical Processes, McGraw Hill, New York, 1988.
- [3] J.Savković-Stevanović, Modelovanje i simulacija procesa, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, s.287-313, 1995.
- [4] R.E.Belman, Dynamic programming, Princenton Universitz Press, Princenton, U.S.A., 1957.
- [5] J.Savković-Stevanović, Paket za optimizaciju tehnoloških sistema-OPTIMAP, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 1988 (JAA-S- 31/94, 1994).
- [6] M.Vico-Stevanović, J.Savković-Stevanović, S.Jorgačević, Biocybernetic methods in penicillin fermentation, Kibernetika, **29**, 48, 1989.
- [7] J.Savković-Stevanović, Interaktivni simulator fermentacionih procesa-DSFP, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 1990 (JAA-S-33/94, 1994).
- [8] G.E.P.Box, N.R.Draper, Evolutionary operation, A statistical method for process improvement, John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [9] S.Žerajić, J.Savković-Stevanović, Bioprocess parametric optimization, Bioprocess parametric optimization, The 18th Inter.Congress of Chem. Eng. and Process Engineering-CHISA2010, Proceedings CDROM, Prague, August 29-Sept.2, 2010.
- [10] S. Žerajić, Bioprocess integrated optimization, International European Conference on Chemical Engineering, Proceedings CDROM, ID104-130, 30 Nov.-2 December, Puerto de la Cruse Tenerife, Spain, 2010.



MULTISTAGE SEPARATION TOWERS EFFICIENCY

EFIKASNOST SEPARACIONIH VIŠESTUPNJEVITIH TORNJEVA

¹S.T.Mošorinac, ²J.Savković-Stevanović

¹Refinery Pancevo, Spoljnostarčevačka bb, 13000 Pančevo, Serbia

²Faculty of Technology, University of Belgrade, Beograd, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Serbia

¹Rafinerija Pančevo, Spoljnostarčevačka bb, 13000 Pančevo, Srbija, ²Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija

tanjadexter@yahoo.com; savkovic@tmf.bg.ac.rs

Abstract

In the frame of this paper the separation packed towers were investigated. Efficiency criteria of those multistage columns was defined by substance transfer rate. Correlation models for (HTU) and (NTU) determination in the packed distillation and absorption columns were studied. Based on correlation models overall and individual height transfer units in the gas and liquid phases were determined. Integrated modelling method of multistage, multiphase and multicomponent systems make possible seeking out the most adequate model for simulation of real process, that leads to improving current and development a new separation technology. Comparative study of different models for column efficiency determination over height of transfer units and height equivalent of theoretical plate were performed.

Key words: Column, efficiency, packing, separation process, multicriterial optimum, correlations.

Izvod

U okviru ovog rada ispitivana je efikasnost separacionih tornjeva sa punjenjem. Kriterijum efikasnosti ovakvih višestupnjevutih kolona definisan je masenom brzinom prenosa materije. Izvođeni su korelacioni modeli za određivanje (HTU) i (NTU) u destilacionim i apsorpcionim tornjevima. Na osnovu izvedenih modela određivane su ukupne visine prenosnih jedinica, kao i individualne brzine prenosnih jedinica tečne i gasovite faze. Metoda integralnog modelovanja višestupnjevutih, višefaznih i višekomponentnih sistema omogućavaju iznalaženje najadekvatnijeg modela za simuliranje realnog sistema što dovodi do poboljšanja postojeće i razvoja nove separacione tehnologije. U radu je izvršena komparativna studija različitih modela za određivanje efikasnosti tornjeva preko visine prenosne jedinice i visine ekvivalentne teorijskom podu.

Ključne reči: Kolone, efikasnost, punjenje, proces razdvajanja, višekriterijalni optimum, korelacije.

1. UVOD

Tornjevi sa punjenjem su široko u eksploataciji u rafinerijama, i u hemijskoj industriji uopšte. Višestupnjeviti tornjevi imaju primenu pri proizvodnji čistih supstanci i finih hemikalija, posebno za dobijanje čistih rastvarača. Pored toga višestupnjevite kolone se koriste i za smanjenje emisije zagađivača u atmosferu, pa je proučavanje ovakvih integrisanih sistema veoma značajno[1].

Destilacija je verovatno najrasprostranjeniji separacioni proces u hemijskoj i farmaceutskoj industriji sa primenama u prečišćavanju alkohola i frakcionisanju sirove nafte. Osnovne projektne promenljive kao i ostale promenljive mogu se primeniti i na druge ravnotežne višestupnjevite procese kao što su iscrpljivanje i apsorpcija[2]-[3].

U ovom radu izvršeno je ispitivanje efikasnosti prenosa materije preko visine prenosnih jedinica (HTU/NTU) metoda i preko visine ekvivalentne teorijskom podu (HETP).

2. ANALIZA VIŠESTUPNJEVITIH KOLONA SA PUNJENJEM

Pri analizi efikasnosti rada separacionih tornjeva sa punjenjem treba naći optimum dve funkcije cilja, zahteva smeše za razdvajanje i mogućnosti kolone sa punjenjem. Pri ovoj analizi treba definisati promenljive i parametre smeše i odgovarajuće promenljive i parametre kolone i punjenja.

U ovom radu ispitivana je efikasnost prenosa materije preko visina prenosnih jedinica i (HTU/NTU metoda) i preko visine ekvivalentne teorijskom podu (HETP metoda). Proučavani su korelacioni modeli za određivanje (HTU) i (NTU), koji važe i za destilacione i apsorpcione tornjeve. Istraživani su korelacioni modeli za ukupne, individualne i komponentne vrednosti (HTU)/(NTU) i HETP.

Pri analizi projektnih i operativnih parametara ovakvih tornjeva mora se uključiti više funkcija cilja punjenja, kolone, sistema koji se razdvaja, i uslova rada.

2.1 (HTU/NTU) METODA

Brzina transporta materije kroz kolonu:

$$d(Gy_i) = d(Lx_i) = N_i dN = N_i a S dz \quad (1)$$

Za gasnu fazu pretpostavljajući da je G konstantno, visina sloja punjenja data je sledećom jednačinom:

$$H = \int_0^H dz = \frac{G}{S} \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{k_{OG} a (y - y_i)} = \frac{G}{S} \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{k_{OG} a (y - y^*)} \quad (2)$$

ili izraženo preko tečne faze,

$$H = \int_{x_1}^{x_2} dz = \frac{L}{k_{OL} a S} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x_i - x} = \frac{L}{k_{OL} a S} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{(x - x^*)} \quad (3)$$

U izrazima ovih integrala nalazi se definicija broja prenosnih jedinica (NTU)_{OG} or (NTU)_{OL} odnosno visine prenosnih jedinica (HTU)_{OL} i (HTU)_{OG}.

$$(HTU)_{OG} = \frac{H}{(NTU)_{OG}} = \frac{H}{\int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y - y^*}} \quad (4)$$

$$(HTU)_{OL} = \frac{H}{(NTU)_{OL}} = \frac{H}{\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x - x^*}} \quad (5)$$

Pomoću ovih izraza određuje se $(HTU)_{OL}$ odnosno $(HTU)_{OG}$ metodom numeričke integracije [4]-[7], kao i srednje vrednosti koeficijenata k_{OL} i k_{OG} . Odnos između ukupnih i individualnih prenosnih jedinica i visine ekvivalentne teorijskom podu dat je jednačinama (6)-(8).

$$(HTU)_{OG} = (HTU)_G + \frac{mG}{L}(HTU)_L \quad (6)$$

$$(HTU)_{OL} = (HTU)_L + \frac{L}{mG}(HTU)_G \quad (7)$$

$$(HETP) = (HTU)_{OG} + \frac{\left(\frac{mG}{L}\right) - 1}{\ln\left(\frac{mG}{L}\right)} \quad (8)$$

HETP se definiše kao:

$$HETP = H / (N_t - 1) \quad (9)$$

gde je N_t broj zahtevanih teorijskih stupnjeva.

3. EFIKASNOSTI SEPARACIONOG SISTEMA

Problem formulisanja i definicije je možda najkritičniji korak u rešavanju problema koji uključuje definisanje efikasnosti. Problem formulisanja zahteva identifikaciju glavnih elemenata konceptualnih postavki date specifikacije i njihovu organizaciju opisa odgovarajućim formalizmom, kao što su funkcije cilja i matematički model sistema.

Funkcija cilja, u osnovi ekonomski kriterijum, predstavlja maksimalnu efikasnost ključnih karakteristika sistema koji se analizira. Model sistema opisuju realcije između ključnih promenljivih sa ograničenjima. Veoma je važno da se primeni sistemski pristup za povezivanje promenljivih i empirijskih realcija u razvoju jednog kriterijuma efikasnosti.

Efikasno vođenje separacionog procesa se sastoji u pronalaženju maksimuma efikasnosti razdvajanja i optimalnih operativnih uslova kolone i punjenja.

$$\text{Efikasnost prenosa materije} = f(\text{karakteristike kolone i punjenja-}f_1, \text{karakteristike sistema za razdvajanje-}f_2) \quad (10)$$

$$HTU = f_1(L, D_c, d_p, H) f_2(\mu, \rho, D, \sigma) \quad (11)$$

$$HETP = f_1(L, D_c, d_p, H) f_2(k, \alpha, \mu, \rho, D, \sigma) \quad (12)$$

Rešenje konflikta između funkcija f_1 i f_2 daje optimalne vrednosti za (HTU) i (HETP) odnosno maksimalnu efikasnost sistema za razdvajanje.

6. KORELACIONI MODELI

U ovom radu ispitivani su korelacioni modeli Sherwood-Hollway, Cornell, Knapp i Fair, i Zuiderweg za određivanje visine prenosne jedinice.

Sherwood-Hollway[8]:

$$(HTU)_L = B_1 (L / \mu_1)^n Sc_L^{0.5} \quad (13)$$

$$(HTU)_G = B_2 G^{0.31} / L^{0.33} \quad (14)$$

Cornell, Knapp and Fair[9]-[10]:

$$(HTU)_L = \Phi Sc_L^{0.5} (C')(H/10)^{0.5} \quad (15)$$

$$(HTU)_G = \psi Sc_G^{0.5} (L \phi_1 \phi_2 \phi_3)^{-0.6} (d_c/12)^{1.24} (H/10)^{1/3} (10)$$

Zuiderweg[11]:

$$(HTU)_L = C_1 w_L^{0.27} d_p^{0.33} D_L^{-0.5} g^{-0.17} \quad (16)$$

$$(HTU)_G = C_2 Re_G^{0.4} Sc_G^{0.67} w_L^{-0.56} \quad (17)$$

gde je $Re = (\rho d_c w / \mu)$, $Sc = (\mu_L / \rho D)$,

$$\phi_1 = (\mu_L / 1.005)^{0.16}, \quad \phi = (1 / \rho_L)^{1.25}$$

$$\phi = (72.8 / \sigma)^{0.8},$$

μ is viscosity, ρ je gustina određena pomoću jednačine za niske pritiske, B_1 , B_2 , C_1 , C_2 su konstante Φ , ψ i C' su konstante koje zavise od protoka.

Za HETP ispitivane su korelacije Murch, Savkovic-Stevanovic i dr. i Hands-Witte.

Murch[12]:

$$HETP = k_1 L^{k_2} D^{k_3} H^{1/3} (\alpha \mu / \rho) \quad (18)$$

Savkovic-Stevanovic [4]:

$$HETP = L^{b_1} d_c^{b_2} H^{1/3} (k \alpha \mu \rho)^{b_3} \quad (19)$$

Savkovic-Stevanovic –Simonovic-Popovic[]:

$$HETP = \exp \{a_1 + a_2 (\ln L) + a_3 (\ln L)^2\} \quad (20)$$

Hands-Witt[14]

$$HETP = b(d_p \mu / L)^{0.5}, \quad b = \text{constant} \quad (21)$$

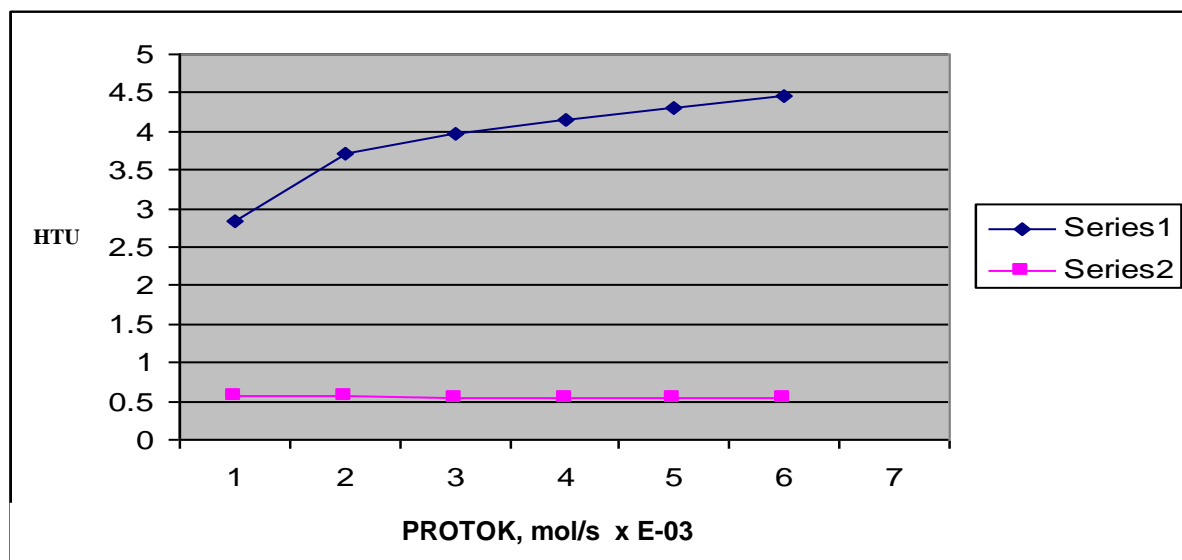
gde je μ viskoznost, ρ gustina tečne i gasovite faze određena pomoću jednačine za niske pritiske[15], α relativna isparljivost, k specifična konstanta, k_1 , k_2 , k_3 , i b_1 , b_2 i b_3 su konstante.

U okviru ovoga rada predloženi korelacioni modeli su ispitivani na četvorokomponentnom sistemu etil acetat-etanol-voda – sirćetna kiselina u koloni visine punjenja 1000mm, prečnika

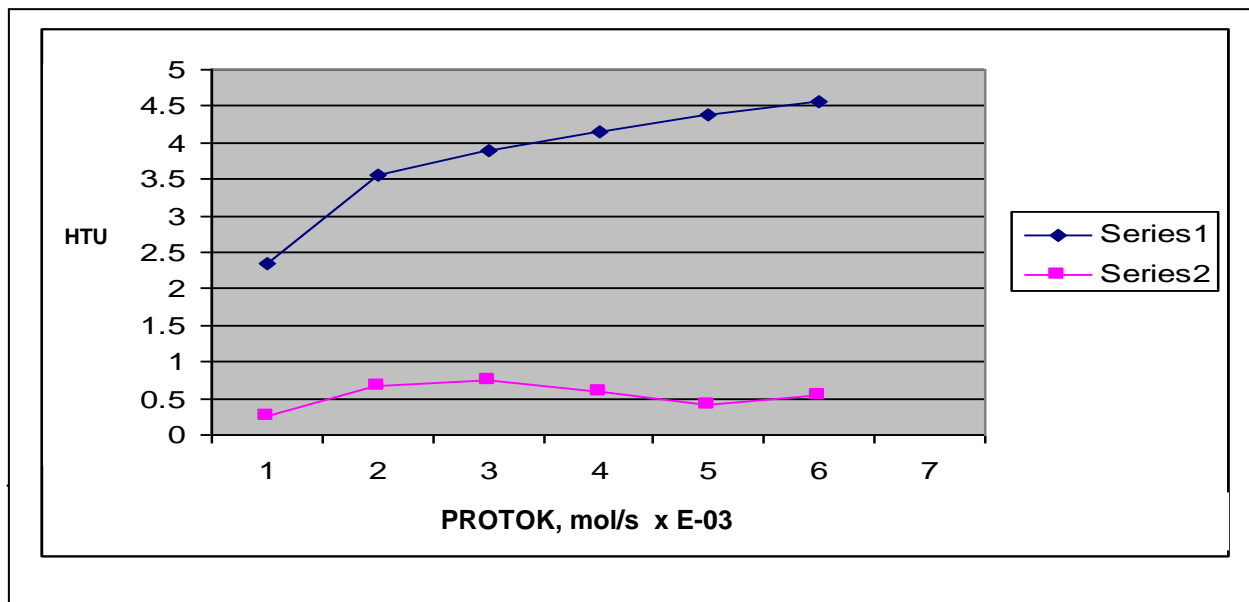
33mm sa punjenjem prečnika 0.8mm, na atmosferskom pritisku.

7. REZULTATI I DISKUSIJA

Dobiveni rezultati za ukupne $(HTU)_{OL}$ i $(HTU)_{OG}$ i individualne $(HTU)_L$ i $(HTU)_G$ vrednosti prenosnih jedinica pokazani su na slici 1 i slici 2.



Slika 1. $(HTU)_L$ i $(HTU)_G$ po modelu Sherwood-Hollway u funkciji od protoka



Slika 2. $(HTU)_{OL}$ i $(HTU)_{OG}$ po modelu Zuiderweg u funkciji od protoka

8. ZAKLJUČCI

U okviru ovoga rada ispitivana je efikasnost višestupnjevutih separacionih sistema. Definisana je funkcionalna korelacija efikasnosti kod tornjeva sa punjenjem. Ispitivani su korelacioni modeli Sherwood-Hollway, Cornell, Knapp and Fair, kao i Zuiderweg za predikciju individualnih vrednosti prenosnih jedinica. Kod određivanja vrednosti visine ekvivalentne teorijskom podu ispitivani su modeli Murch, Savkovic-Stevanovic i dr., i model Hands-Witte.

Nalaženjem optimuma funkcije koja definiše zahteve smeše za razdvajanje i funkcije koja definiše mogućnosti uređaja dolazi se do optimalne efikasnosti separacionog sistema.

NOTATION

a-specifična površina za razmenu po jedinici zapremine, cm^2/cm^3
 a_t -ukupna površina pakovanja po jedinici zapremine, cm^2/cm^3
 B_1, B_2 , b-konstante
 C_1, C', C_2 -konstante
D-difuzivnost, cm^2/s
 D_c -prečnik kolone, mm
 d_p -prečnik punjenja, mm
 f_1, f_2 -funkcije
G-protok gasne faze, mole/s
H-visina kolone, m
h- entalpija parne faze, J/mole
HTU- visina prenosne jedinice, cm
K- ravnotežna konstanta
k-specifična konstanta brzine, $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
 k_L, k_G , individualni koeficijent prenosa materije u tečnoj i gasovitoj fazi, $\text{mol}/\text{cm}^3 \text{s}$
 k_{OG}, k_{OL} , ukupni koeficijent prenosa materije izražen preko tečne, gasovite faze, $\text{mol}/\text{cm}^3 \text{s}$
L-protok tečne faze, mole/s
 N_1 -ukupan broj komponenata
N- ukupan broj molekula
 N_t –ukupan broj teorijskih podova
n-konstanta
NTU-broj prenosnih jedinica
 R_G -gasna konstanta
Re- Reynolds broj $(= \rho d_c w / \mu)$
Sc- Schmidt broj $(= \mu / rD)$
Sh- Sherwood broj $(= k d_c / D)$
S-poprečni presek kolne, cm^2
 S_p – površina punjenja, cm^2
T-temperatura, K
y- sastav gasne faze
 y^* - ravnotežni sastav
x-sastav tečne faze
V-zapremina, cm^3
w-brzina gasne faze, cm/s

Grčka slova

α - relativna isparljivost
 $\gamma_{xy}(\tau)$ - korelacioni koeficijent
 γ - koeficijent aktivnosti
 μ – viskoznost, Pas

Φ -factor

Ψ -factor

$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – factori

ρ -gustina, g/cm³

σ – površinski napon, N/m

Subscript

c-kolona

G-gas

L-tečnost

OG-preko gasne faze

OL-preko tečne faze

p-punjenje

LITERATURA

- [1] T. Mošorinac, J. Savković-Stevanović, A multistage, multiphase and multicomponent process system modelling, *Inter. Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*, **5**(1) 5-124 (2011).
- [2] T. Mošorinac, *Transfer substance in the gas-liquid systems with chemical reaction modelling*, Master Thesis (Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 2008).
- [3] Savkovic-Stevanovic J., Modeling of the Mass Transfer Phenomenon of the Associated Systems in Packed Distillation Column, *Chem.-Eng.-Technol.* **15** (1992) 435 – 440.
- [4] J. Savkovic-Stevanovic, HETP in Packed Distillation Column o Systems with Association in Both Phases, *Chem.- Ing.-Techn.*, **57**(1985) 368-367.
- [5] J. Savkovic-Stevanovic, Mass transfer coefficients in packed distillation column, *J. Serb. Chem. Soc.* **57**(1992) 333-343.
- [6] T. Mošorinac, Correlation modelling method and applications in refinery, *The 19th Symposium and Seminar on Information and Expert Systems in the Process Industries*, pp. 60-61, Belgrade, 29-30 October (2009).
- [7] T. Mošorinac, J. Djurovic, S. Pejanovic, M. Perunicic, N. Boskovic-Vragolovic, *The correlations models deriving for packed towers*, *The 1st Conference on Modelling and Simulation*, p. 28, *Proceedings CDROM, Srbisim, Belgrade, Serbia*, 24-25 September (2008).
- [8] T. K. Sherwood, F. Holloway, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **36** (1940) p. 21.
- [9] D. Cornel, H. Knapp, J. R. Fair, *Chem. Eng. Prog.* **56**(1960) p. 68.
- [10] D. Cornel, H. Knapp, J. R. Close, J. R. Fair, *Chem. Eng. Prog.* **56**(1960) p. 48.
- [11] F. J. Zuiderweg, *Die Berechnung des Wirkungsgrades von fullkorpersaulen fur Distillation, Absorption and Abreiten Technische Hogeschool, Delft, Niederlande*, 1978).
- [12] D. P. Murch, *Ind. Eng. Chem.*, **43**(1953) 517-520.
- [13] Savkovic-Stevanovic, D. Simonovic, G. Popovic, Untersuchung der empirischen Gleichungen zur Bestimmung des HETP-wetres einer Destillations-Fullkorperkolonne, *Chem.-Ing.-Techn.*, **49**(1977) 825-826.
- [14] C. H. G. Hands, F. R. Witt, *J. Appl. Chem (London)* **1**(1951) 135-140.
- [15] J. Djurovic, *Substance transfer models in the packed absorbers*, Final work (Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University 2006).



IMPACT OF INCREASED RAINFALL IN THE PRE-HARVEST AND HARVEST PERIOD ON THE CONTENT AND STRUCTURE OF WHEAT IMPURITIES

UTICAJ POVEĆANE KOLIČINE PADAVINA U PREDŽETVENOM I ŽETVENOM PERIODU NA SADRŽAJ I STRUKTURU PRIMESA PRIMESA PŠENICE

Dragan Živančev¹, Aleksandra Torbica¹, Jasna Mastilović¹

¹University of Novi Sad, Institute for Food technology in Novi Sad,
Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia

¹ Institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija,
e-mail adrese: dragan.zivancev@fins.uns.ac.rs, aleksandra.torbica@fins.uns.ac.rs,
jasna.mastilovic@fins.uns.ac.rs

Abstract

Weather conditions before and during harvest have significant impact on the composition and structure of wheat impurities. Mutual effect of showers, heavy rainfall and high temperatures during wheat flowering, just before and during harvest cause formation of sprouted kernels and kernels infested by field molds, above all Fusarium spp. In this paper the results of determination of wheat impurities from three different harvests (2005, 2006 and 2010) with common feature of increased rainfall are presented. However, wheat harvest in 2005 was interrupted due to showers, wheat harvest in 2010 was delayed due to bad weather conditions in June, while in 2006 rainfall did not significantly influence the wheat harvest. Opposite to expectations based on showers which interrupted harvest in 2005 high content of sprouted kernels was not determined to be present in wheat bulks, however, extremely high content of wheat kernels infested by Fusarium spp. was the characteristic of wheat harvested in 2010.

Key words: wheat, wheat impurities, rainfall

Izvod

Klimatski uslovi koji vladaju pre i u toku žetve imaju znatan uticaj na sastav i strukturu primesa u zrnenosti masi pšenice. Pljuskovi i obilne padavine sa povišenim temperaturama tokom cvetanja pšenice, neposredno pre i u toku žetve izazivaju nastanak proklijalih zrna i zrna inficiranih poljskim plesnima, pre svega fuzarioznih zrna. U radu su obrađeni rezultati primesa u pšenici iz tri proizvodne godine (2005, 2006 i 2010) čija je zajednička osobina povećana količina padavina, s tim da je u 2005 žetva pšenice prekidana zbog pljuskova, žetva pšenice 2010 je kasnila zbog loših klimatskih uslova koji su vladali u junu te godine, dok u 2006 padavine nisu značajnije ometale žetvene radove. Iako je bilo očekivano da zbog pljuskova koji su prekidali žetvu u 2005 bude prisutna veća količina proklijalih zrna to nije bio slučaj, dok je 2010 godinu zabeležene izuzetno visok sadržaj fuzarioznih zrna u pšenici.

Ključne reči: pšenica, primeše, padavine

INTRODUCTION

Wheat impurities represent foreign material in wheat bulk which must be separated before further processing [1]. Amount and type of impurities can provide indications about the level of wheat quality and origin of existing kernel damages. For example, high amount of broken kernel and husks in wheat bulk show that harvester was not adjusted properly [2]. Other cereal such as barley, oat and rye and weed seeds mix with wheat during growth or carriage from field to warehouse [1]. Some insect, birds and rodents feeding with wheat kernel can form category of wheat impurities which is called "bitten kernels" [2]. Sub-category of this type of impurities which is the consequence of infestation with wheat bugs (*Alelia spp* and *Eurygaster spp*) can strongly influence on deterioration in wheat quality [3].

Also, climatic condition can influence on appearance of some categories of wheat impurities. The wet conditions lead to sprouting of the wheat when they prevail at harvest time [4]. Furthermore, *Fusarium spp* grow on cereals as a result of weather conditions during plant growth, in particular during the flowering period, having major influence on the mycotoxin formation and production. [5]. Molds *Alternaria spp* and *Helmitho sporium* can infest wheat kernel and generate dark or discoloured germ. Also, wheat kernel can be damaged by action of some molds, rotting, self-heating or other factors [2].

Depending on the possibility of their extraction from wheat bulk wheat impurities can be separated in two groups. First group of impurities which are "easily separated" are significantly different from wheat kernels according to properties such as: thickness width, length, density etc. which are used for their separation from wheat bulk. The second group is "hard separated" impurities which are not significantly different from wheat kernels according to mentioned properties [6].

The aim of this work was to show how increased rainfall in the pre-harvest and harvest period influence on the content and structure of wheat impurities.

MATERIALS AND METHODS

Almost eight hundred of wheat samples (exactly 749 wheat samples) from mercantile production from area of three regions (Srem, Banat and Bačka) of Province of Vojvodina which were collected in three different harvests (2005, 2006 and 2010) were examined.

Common feature which characterized these three harvests was increased rainfall. However, frequent and abundant rainfall during first half of June interrupted wheat harvest in 2005 and delayed the wheat harvest until the second half of the month [7]. Climatic conditions in 2006 during wheat harvest were favorable and average wheat yields were achieved [8]. During May in 2010 it rained almost every day and amount of rainfall was highly above the average values for this month. These conditions influenced that wheat flowering and insemination were disturbed [9]. Furthermore, weather conditions in June in the same year delayed wheat harvest and destroyed part of agricultural crops [10].

Wheat impurities were determined according to the method from Regulation of methods of physical and chemical analysis for quality control of grain, milling and bakery products, pasta and quickly frozen dough [11]. Broken and shrivelled wheat kernels, weed seeds, husk, dust and sand, other cereals and wheat kernels damaged by pests belong to the "easily separated" impurities, while wheat kernels, wheat kernels infested by *Fusarium spp*, wheat kernels with dark germ sprouted wheat kernels and wheat kernels damaged by wheat bugs (*Alelia spp* and *Eurygaster spp*) belong to the "hard separated" impurities.

Mean values of content of each category of wheat impurities, were tested by ANOVA, whereas differences among individual mean values were determined by *Duncan* test at significance level of 0.05. Influence of region, year and region x year on results of every category of wheat impurities was examined. Software *STATISTICA* 9.0 [12] was used for statistical calculations.

RESULTS AND DISCUSSION

Since three years had different influence on wheat flowering and harvest in table 1 are presented their statistical influence on wheat impurities, also, statistical impact of growing region and year x region are shown in this table. Year did not show statistical impact on other cereals, weed seeds and sprouted wheat kernels, while region did not significantly influence on other cereals, weed seeds, damaged wheat kernels and wheat kernels infested by *Fusarium spp.* Since other cereals and weed seeds can get into wheat bulk during transport [1], this could be reason why year, region and year x region did not show statistical influence on these categories of impurities. Weather conditions in only one year (2010) disturbed flowering and insemination of wheat [Agrometeorological conditions from production in May 2009/2010 year in the Republic of Serbia] which can cause formation of *Fusarium* molds [5] this may be reason why region did not significantly influence on Wheat kernels infested by *Fusarium spp.* It is mentioned above that harvests 2005 and 2010 were delayed due to climatic condition which could be reason why year did not show significant impact on sprouted wheat kernels.

Cleaning of wheat bulk before processing is important phase because of safe wheat storage [1]. Therefore, average amount of "easily separated", "hard separated" and total impurities which are represented in table 2, could be very useful for milling industry. Average values of "easily separated" impurities showed that two region in 2010 (Srem and Bačka) and one region in 2005 (Srem) were statistically higher ($p < 0.05$) than rest of the regions. Mean values of "hard separated" impurities of regions in 2005 and 2006 were similar among each other, while mean values of "hard separated" impurities of regions in 2010 were significantly different ($p < 0.05$) among each other as well as significantly higher ($p < 0.05$) from regions in 2005 and 2006. The reasons for extreme mean values of "hard separated" impurities in 2010 could be related to weather conditions. Statistical significance of differences between mean values of total impurities was almost the same as statistical significance of "hard separated" impurities since total impurities represent sum of "easily separated" and "hard separated" impurities.

Table 1 – Statistical impact of Year, Region and Year x Region on impurities content

Types of wheat impurities	Year	Region	Year x Region
Dust and send	0,000220	0,000346	0,019503
Other cereals	0,134913	0,312702	0,327112
Wheat kernels damaged by pests	0,000000	0,030916	0,108718
Broken and shrivelled wheat kernels	0,000000	0,002249	0,001415
Weed seeds	0,461103	0,377472	0,815570
Husk	0,000000	0,000034	0,000001
Sprouted wheat kernels	0,113942	0,000803	0,000145
Wheat kernels damaged by wheat bugs (<i>Alelia spp</i> and <i>Eurygaster spp</i>)	0,000000	0,016877	0,000026
Damaged wheat kernels	0,000000	0,169837	0,077954
Wheat kernels infested by <i>Fusarium spp</i>	0,000000	0,076358	0,026288
Wheat kernels with dark germ	0,000000	0,000145	0,000002
“Easily separated” impurities	0,000000	0,003643	0,001084
“Hard separated” impurities	0,000000	0,002113	0,004169
Total impurities	0,000000	0,000290	0,000547

The values marked with bold letter indicate statistically significant impact of factor on impurities content in wheat

Table 2 – Mean values of “easily separated”, “hard separated” and total impurities in three different regions (Srem, Banat and Bačka) and three different production years (2005, 2006 and 2010)

Year	Region	“Easily separated” impurities		“Hard separated” impurities		Total impurities	
		\bar{X}	95% uzorka	\bar{X}	95% uzorka	\bar{X}	95% uzorka
2005	Srem	3,07 ^b	2,68-3,47	2,35 ^a	2,06-2,63	5,42 ^a	4,93-5,91
	Banat	2,39 ^a	2,21-2,57	2,55 ^{ab}	2,30-2,80	4,94 ^a	4,62-5,26
	Bačka	2,26 ^a	2,02-2,51	2,75 ^{abc}	2,50-3,00	5,01 ^a	4,65-5,37
2006	Srem	2,28 ^a	2,04-2,53	3,76 ^c	3,47-4,04	6,04 ^a	5,59-6,50
	Banat	2,30 ^a	2,09-2,53	3,53 ^{bc}	3,29-3,76	5,83 ^a	5,50-6,16
	Bačka	2,49 ^a	2,29-2,70	3,70 ^c	3,52-3,91	6,20 ^a	5,91-6,50
2010	Srem	3,01 ^b	2,73-3,28	11,14 ^e	10,20-12,08	14,15 ^c	13,14-15,15
	Banat	2,61 ^a	2,41-2,81	10,02 ^d	9,09-10,95	12,63 ^b	11,67-13,59
	Bačka	3,22 ^b	2,86-3,59	12,47 ^f	10,95-13,98	15,69 ^d	14,06-17,31

Mean values of wheat impurities labeled by the same letter in raw were not statistically significant difference (p<0.05).

The main category of "easily separated" wheat impurities are shrunken and broken kernels. Average values of broken and shrunken wheat kernels showed the same differentiation according statistic as "easily separated" impurities (tables 2, 3). In harvested wheat bulk there is also certain quantity of husk and hey, as well as send and dust from the fields. The mean values of husk showed that husk and hay content by the regions in 2010 was statistically higher ($p < 0.05$) from the same category of impurities by the regions in 2005 and 2006 (table 3). Mean values of dust and send content by the regions were similar among each other except for Srem in 2005 which had extremely high values.

Table 3 – Mean values of broken and shrivelled wheat kernels, weed seeds and husk in three different regions (Srem, Banat and Bačka) and three different production years (2005, 2006 and 2010)

Year	Region	Broken and shrivelled wheat kernels		Dust and send		Husk	
		\bar{X}	95% uzorka	\bar{X}	95% uzorka	\bar{X}	95% uzorka
2005	Srem	2,91 ^b	2,55-3,28	0,028 ^c	0,000-0,073	0,054 ^b	0,03-0,08
	Banat	2,32 ^a	2,14-2,50	0,003 ^{ab}	0,001-0,006	0,005 ^a	0,00-0,01
	Bačka	2,18 ^a	1,95-2,42	0,003 ^{ab}	0,000-0,006	0,013 ^a	0,00-0,02
2006	Srem	2,13 ^a	1,87-2,38	0,000 ^a	0,0000	0,072 ^c	0,06-0,08
	Banat	2,10 ^a	1,88-2,32	0,000 ^a	0,0000	0,082 ^c	0,07-0,09
	Bačka	2,33 ^a	2,14-2,52	0,000 ^a	0,0000	0,080 ^c	0,07-0,09
2010	Srem	2,80 ^b	2,52-3,07	0,013 ^b	0,001-0,018	0,133 ^e	0,12-0,14
	Banat	2,39 ^a	2,20-2,58	0,006 ^{ab}	0,002-0,010	0,123 ^e	0,12-0,13
	Bačka	3,03 ^b	2,67-3,40	0,004 ^{ab}	0,001-0,007	0,107 ^d	0,10-0,12

Mean values of wheat impurities labeled by the same letter in raw were not statistically significant difference ($p < 0.05$).

Average values of wheat kernels damaged by pests showed that two region in 2006 (Banat and Bačka) were statistically higher ($p < 0.05$) than rest of the regions (table 4). The reason for segregation of these two regions in 2006 could be higher number of pests in 2006 than 2005 and 2010 years. There were no statistically significant differences neither among the regions nor among production years in respect of weed seeds and content of other cereals in wheat bulk (table 4).

Table 4 – Mean values of dust and send, other cereals and wheat kernels damaged by pests in three different regions (Srem, Banat and Bačka) and three different production years (2005, 2006 and 2010)

Year	Region	Weed seeds		Other cereals		Wheat kernels damaged by pests	
		\bar{X}	95% uzorka	\bar{X}	95% uzorka	\bar{X}	95% uzorka
2005	Srem	0,06 ^a	0,05-0,07	0,018 ^a	0,002-0,034	0,000 ^a	0,0000
	Banat	0,06 ^a	0,05-0,07	0,003 ^a	0,000-0,008	0,002 ^a	0,000-0,006
	Bačka	0,06 ^a	0,05-0,07	0,006 ^a	0,000-0,017	0,009 ^a	0,000-0,021
2006	Srem	0,05 ^a	0,04-0,06	0,034 ^a	0,001-0,067	0,008 ^a	0,000-0,015
	Banat	0,10 ^a	0,05-0,14	0,030 ^a	0,000-0,062	0,026 ^b	0,015-0,037
	Bačka	0,08 ^a	0,04-0,12	0,003 ^a	0,000-0,009	0,033 ^b	0,020-0,047
2010	Srem	0,06 ^a	0,06-0,07	0,000 ^a	0,0000	0,000 ^a	0,0000
	Banat	0,07 ^a	0,06-0,09	0,014 ^a	0,000-0,039	0,000 ^a	0,0000
	Bačka	0,07 ^a	0,06-0,08	0,005 ^a	0,000-0,013	0,000 ^a	0,0000

Mean values of wheat impurities labeled by the same letter in raw were not statistically significant difference (p<0.05).

Average contents of wheat impurities which occurred by mold infestation are presented in table 5. Mean values of damaged wheat kernels and wheat kernels infested by *Fusarium spp* showed that values by regions in 2010 are statistically higher (p<0.05) than values by regions in 2005 and 2006. The reasons for such results could be sought in climate conditions in 2010, especially for wheat kernels infested by *Fusarium spp* due to influence of intensive rainfall during wheat flowering which happened in that year. Statistical analysis of average values of wheat kernels with dark germ showed that regions segregate in three different groups. First group with smallest values form three regions in 2005 and Srem in 2010, second group with moderate values form three regions in 2006 and Banat in 2010 and third group with highest values which consist Bačka region in 2010.

Table 5 – Mean values of damaged wheat kernels, wheat kernels infested by Fusarium spp and wheat kernels with dark germ in three different regions (Srem, Banat and Bačka) and three different production years (2005, 2006 and 2010)

Year	Region	Damaged wheat kernels		Wheat kernels infested by <i>Fusarium spp</i>		Wheat kernels with dark germ	
		\bar{X}	95% uzorka	\bar{X}	95% uzorka	\bar{X}	95% uzorka
2005	Srem	0,00 ^a	0,000	0,36 ^a	0,31-0,40	0,72 ^a	0,52-0,92
	Banat	0,01 ^a	0,000-0,021	0,33 ^a	0,30-0,36	0,97 ^a	0,85-1,10
	Bačka	0,01 ^a	0,000-0,031	0,34 ^a	0,29-0,39	1,08 ^a	0,95-1,22
2006	Srem	0,00 ^a	0,000	0,56 ^a	0,50-0,61	2,0 ^b	1,78-2,31
	Banat	0,00 ^a	0,000	0,70 ^a	0,64-0,76	1,67 ^b	1,48-1,86
	Bačka	0,00 ^a	0,000	0,64 ^a	0,58-0,69	1,91 ^b	1,74-2,09
2010	Srem	1,77 ^c	1,45-2,08	5,13 ^b	4,55-5,71	1,07 ^a	0,86-1,28
	Banat	1,52 ^{bc}	1,31-1,72	4,58 ^b	3,97-5,20	2,08 ^b	1,77-2,39
	Bačka	1,30 ^b	0,96-1,64	5,95 ^c	4,57-7,33	2,57 ^c	1,87-3,27

Mean values of wheat impurities labeled by the same letter in raw were not statistically significant difference (p<0.05).

Wheat impurities which can significantly ruin wheat quality are shown in table 6. Means of sprouted wheat kernels indicate that statistically different values characterize only one region in 2010 (Srem). Statistical analysis of average content of wheat kernels damaged by wheat bugs (*Alelia spp* and *Eurygaster spp*) showed that values by regions in 2010 are statistically higher ($p < 0.05$) than values by regions in 2005 and 2006.

Table 6 – Mean values of sprouted wheat kernels and wheat kernels damaged by wheat bugs (Alelia spp and Eurygaster spp) in three different regions (Srem, Banat and Bačka) and three different production years (2005, 2006 and 2010)

Year	Region	Sprouted wheat kernels		Wheat kernels damaged by wheat bugs (<i>Alelia spp</i> and <i>Eurygaster spp</i>)	
		\bar{x}	95% uzorka	\bar{x}	95% uzorka
2005	Srem	0,62 ^b	0,42-0,81	0,66 ^a	0,58-0,74
	Banat	0,34 ^a	0,23-0,44	0,89 ^a	0,78-1,01
	Bačka	0,48 ^{ab}	0,37-0,59	0,82 ^a	0,72-0,92
2006	Srem	0,35 ^a	0,28-0,43	0,80 ^a	0,72-0,88
	Banat	0,40 ^{ab}	0,33-0,46	0,74 ^a	0,69-0,79
	Bačka	0,43 ^{ab}	0,38-0,48	0,70 ^a	0,64-0,75
2010	Srem	0,90 ^c	0,56-1,24	2,26 ^c	1,86-2,66
	Banat	0,39 ^{ab}	0,26-0,51	1,45 ^b	1,11-1,78
	Bačka	0,27 ^a	0,10-0,43	2,37 ^c	1,83-2,91

Mean values of wheat impurities labeled by the same letter in row were not statistically significant difference ($p < 0.05$).

CONCLUSIONS

Statistical analysis showed that several categories of wheat impurities such as “hard separated” impurities, total impurities, husk, damaged wheat kernels, wheat kernels infested by *Fusarium spp* and wheat kernels damaged by wheat bugs (*Alelia spp* and *Eurygaster spp*) are statistically higher ($p < 0.05$) in analysed regions in 2010 than in the same regions in 2005 and 2006. Therefore it could be concluded that weather conditions significantly influenced content of wheat impurities even though it was not favorable for formation some categories of impurities such as husk and wheat kernels damaged by wheat bugs (*Alelia spp* and *Eurygaster spp*).

Also, opposite to expectations based on showers which interrupted harvest in 2005 and 2010 high content of sprouted kernels was not determined to be present in wheat bulks. Furthermore, extremely high content of wheat kernels infested by *Fusarium spp*. was the characteristic of wheat harvested in 2010 probably due to rainfall in May that year.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Project No 31007, Ministry of Science and Technological Development, Republic of Serbia

REFERENCES

1. Posner, E. S. and Hibbs, A. N. *Proizvodnja pšeničnog brašna – Wheat flour milling*, N. Spasojević, "T-design": Novi Sad, 2001, pp 99-132.
2. Kaluđerski, G and Filipović, N. *Metode ispitivanja kvaliteta žita, brašna i gotovih proizvoda – Methods for determination the quality of wheat, flour and bakery products*, R. Vukobratović, Tehnološki fakultet u Novom Sadu, Zavod za tehnologiju žita i brašna: Novi Sad, 1998, pp 30-52
3. Kljusurić, S., *Uvod u tehnologiju mlevenja pšenice – Introduction of wheat milling*, Ž. Ugarčić-Hardi, Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josip Juraj Strossmayer u Osijeku, Osijek, 2000, pp 13-40
4. Dexter J.E. and Edwards, N.M (1997). *The Implications of Frequently Encountered Grading Factors on the Processing Quality of Common Wheat*. Presented at the 101st Association of Operative Millers (AOM) Trade Show, Nashville, Tennessee, May (available at: <http://grainscanada.gc.ca/pubs/confpaper/Dexter/Grading212/common212.pdf>).
5. Manova, R. and Mladenova, R. Incidence of zearalenone and fumonisins in Bulgarian cereal production, *Food Control*. 2009, 20, 362-365
6. Žeželj, M. *Tehnologija žita i brašna – Wheat and flour technology*, R. Vukobratović, Tehnološki fakultet u Novom Sadu, Zavod za tehnologiju žita i brašna: Novi Sad, 1995, pp 39-68
7. Agrometeorological conditions from production in 2004/2005 year in the Republic of Serbia <http://www.hidmet.gov.rs/podaci/agro/ciril/AGROveg2005.pdf>
8. Agrometeorological conditions from production in 2005/2006 year in the Republic of Serbia <http://www.hidmet.gov.rs/podaci/agro/ciril/AGROveg2006.pdf>
9. Agrometeorological conditions from production in May 2009/2010 year in the Republic of Serbia <http://www.hidmet.gov.rs/podaci/agro/ciril/maj.pdf>
10. (Agrometeorological conditions from production in June 2009/2010 year in the Republic of Serbia) <http://www.hidmet.gov.rs/podaci/agro/ciril/jun.pdf>
11. Pravilnik o metodama fizičkih i hemijskih analiza za kontrolu kvaliteta žita, mlinskih i pekarskih proizvoda, testenina i brzo smrznutih testa - Regulation of methods of physical and chemical analysis for quality control of grain, milling and bakery products, pasta and quickly frozen dough. Službeni list SFRJ, 74 (1988), 1854-1887.
12. STATISTICA (Data Analysis Software System) (2009). v.9.0., Stat-Soft, Inc., USA (www.statsoft.com).



INFLUENCE OF PARTICLE MEAN DIAMETER OF DRIED SAGE LEAVES ON THE EXTRACTION YIELD

UTICAJ SREDNJEG PREČNIKA ČESTICE OSUŠENOG LISTA ŽALFIJE NA PRINOS EKSTRAKCIJE

Vladan Mičić¹, Milovan Jotanović¹, Žika Lepojević², Vojislav Aleksić¹, Zoran Petrović²

¹ Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

² Faculty of Technology Novi Sad, Serbia

¹ Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

² Tehnološki fakultet Novi Sad, Srbija

Abstract

In order to investigate the influence of mean diameter of drug particles on the yield of extraction system leaves of sage - supercritical carbon dioxide the yield of total extract for 4h extraction was determined. The yield of extract during the time of extraction was determined cumulatively. With the increase in the particle size particle sage from 1.13 mm to 0.21 mm yield increased from 2.57% to 3.19%, or about 24.12%. In order to enable the quantitative description of supercritical CO₂ extraction of sage, empirical Naik model was used.

From the values of correlation coefficient $|r|$ (0.997 to 0.999), it was concluded that there are a very strong correlation between the reciprocal value of the total extract yield and extraction time (the sizes $1/y_i$, $1/t$). This model can be very successfully used for modelling total extract yield at different particle mean diameters for supercritical extraction of sage with carbon dioxide.

Key words: sage, supercritical extraction, modelling, carbon dioxide

Izvod

U cilju ispitivanja uticaja srednjeg prečnika čestice droge na prinos ekstrakcije ekstrakcionog sistema list žalfije – superkritični ugljendioksid određivan je prinos ukupnog ekstrakta tokom 4 h ekstrakcije. Prinos ekstraktivnih materija (ekstrakta) tokom vremena ekstrakcije je određivan kumulativno. Sa porastom stepena usitnjenosti čestica žalfije od 1,13mm na 0,21mm prinos se povećao sa 2,57% na 3,19%, odnosno za oko 24,12%. U cilju omogućavanja kvantitativnog opisivanja ekstrakcije žalfije superkritičnim CO₂ primenjen je empirijski model Naika. Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije $|r|$ (0,997 – 0,999) zaključeno je da je pri ekstrakciji žalfije superkritičnim CO₂ dobijena vrlo jaka korelacija između recipročnih vrednosti prinosa ukupnog ekstrakta i vremena ekstrakcije (veličina $1/y$ i $1/t$), pa se dati Naik-ov model može uspešno primeniti na modelovanje prinosa ukupnog ekstrakta pri datim srednjim prečnicima čestice.

Ključne reči: žalfija, superkritična ekstrakcija, modelovanje, ugljendioksid

Uvod

Imajući u vidu nedostatke postupka destilacije pomoću vodene pare i ekstrakcije organskim rastvaračima, ekstrakcija gasovima pod pritiskom, koja se poslednjih godina naglo razvija, predstavlja dobru alternativu jer ima niz prednosti [1]. U zavisnosti od stanja rastvarača razlikujemo ekstrakciju gasovima u tečnom i superkritičnom stanju. Nizak viskozitet, velika vrednost koeficijenta difuzije, zanemarljiv površinski napon, i pored gustine koja je slična gustini tečnosti, čine da je prenos mase pri ekstrakciji sa superkritičnim fluidima bolji u poređenju sa organskim rastvaračima [2 - 5].

Fleksibilnost manipulisanja selektivnošću i rastvornom moći fluida kao i bolje transportne karakteristike koje omogućavaju brže prodiranje u poroznu matricu i difuziju materije iz nje, neke su od glavnih prednosti korišćenja tečnog i superkritičnog fluida u postupcima ekstrakcije [2, 4, 5]. Još jedno važno svojstvo ovih gasova kao rastvarača je lako odvajanje ekstrahovanih materija od rastvarača smanjenjem njegove moći rastvaranja, tj. smanjenjem gustine ispod nivoa potrebnog da se ekstrakt rastvori. Od velikog broja različitih gasova pod pritiskom koji se primenjuju kao rastvarači, za ekstrakciju prirodnih supstanci (mirisne, začinske i farmaloški aktivne supstance) izrazitu prednost ima ugljendioksid [5]. Kod superkritične ekstrakcije ugljendioksidom, ekstrakcija se vrši u superkritičnoj oblasti, a separacija pri uslovima pritiska i temperature koji odgovaraju gasovitom stanju ugljendioksida [6].

Materijal i metode rada

Drogu korišćenu u ovom eksperimentu činilo je osušeno lišće žalfije (*Salviae folium*), sakupljeno od ubranih samoniklih biljaka posle cvetanja (*Salvia officinalis* L.) u okolini opštine Trebinje (Istočna Hercegovina), tokom 2009. godine, dobijena od firme „Ljekobilje“ D.O.O. Trebinje. Lišće je sušeno u zatvorenom prostoru na promaji i čuvano na hladnom mračnom mestu u papirnim vrećama do momenta prerade (korišćenja). Osušeni list bio je sive boje. Uzorak za ekstrakciju je pripremljen tako što je lišće skidano sa glavne i bočnih grana delova biljke. U konačnom uzorku bio je prisutan izvestan procenat i vršnih delova biljke.

Za ekstrakciju biljnog materijala korišćen je uređaj za ekstrakciju gasovima pod pritiskom - High Pressure Extraction Plant (HPEP, Nova Swiss, Švajcarska, slika 1). Ukupna zapremina ekstraktora odnosno separatora iznosila je 200 cm^3 , a visina droge u ekstraktoru je bila $h = 140\text{ mm}$, prečnika $\varnothing = 40\text{ mm}$. U separatoru je smeštena kiveta ($\varnothing = 30\text{ mm}$, $h = 115\text{ mm}$) u koju se sakupljao izdvojeni ekstrakt, koji je prolazio kroz cev ubačenu do polovine kivete.



Slika 1. Šema korišćenog uređaja za ekstrakciju pod visokim pritiskom

Postupak ekstrakcije je izveden tako što je biljni materijal samleven i usitnjen do određenog stepena usitnjenosti [7, 8]. Priprema droge za ekstrakciju izvršena je usitnjavanjem primenom komercijalnog mlina (Multi Moulinex, 260W), vodeći računa da se droga pri mlevenju ne pregreje.

Za određivanje granulometrijskog sastava droge korišćen je set sita proizvođača Erweka Apparatebau GmbH (Nemačka).

Usitnjeni biljni materijal (100g), se prenosio na set sita i vršilo ručno prosejavanje (30 min). Nakon merenja mase svake frakcije (m_i) i izračunavanja njenog srednjeg prečnika (d_i), vršilo se izračunavanje stepena usitnjenosti droge, izraženog srednjim prečnikom čestica (d_{sr}):

$$\frac{100}{d_{sr}} = \sum \left(\frac{m_i}{d_i} \right) \quad (1)$$

gde je:

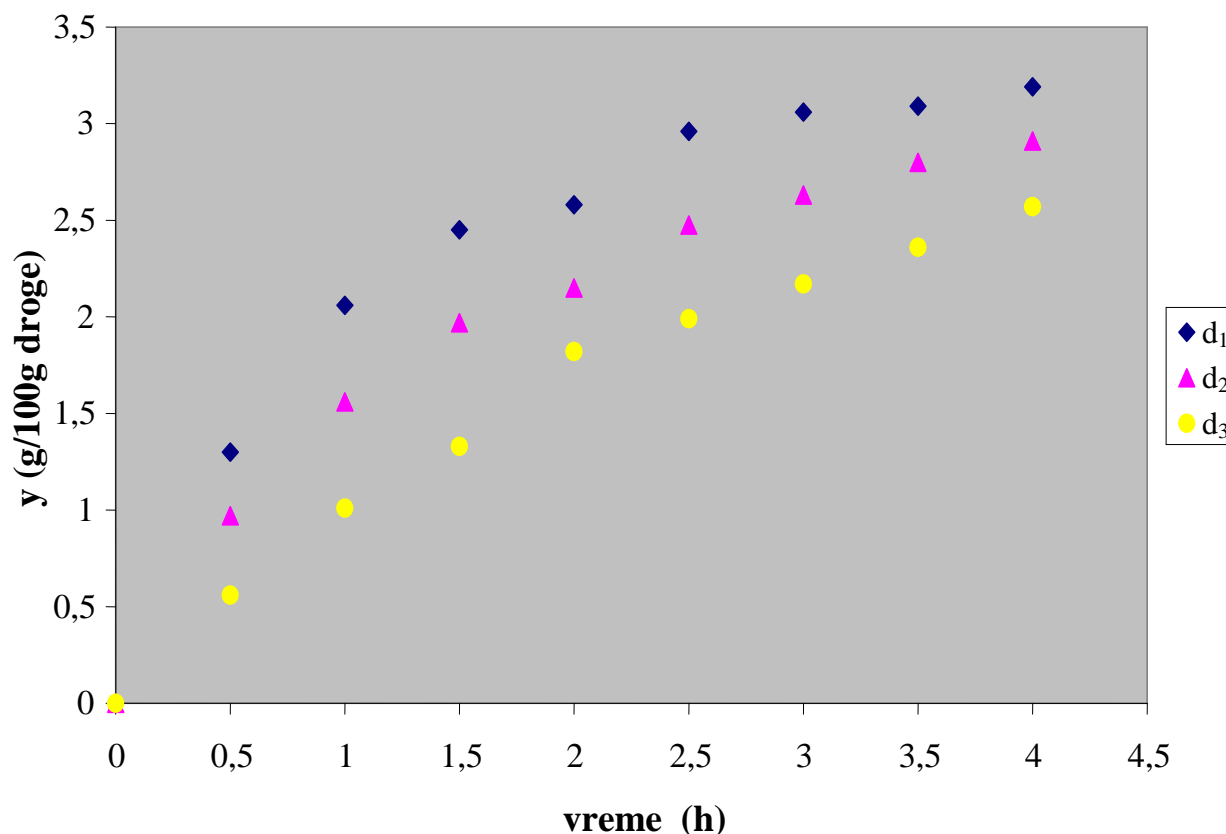
m_i – maseni procenat i-te frakcije,

d_i – srednji prečnik i-te frakcije.

Kao ekstragens korišćen je komercijalni ugljendioksid čistoće 99%, proizvođača Tehnogas (Novi Sad).

Rezultati i diskusija

Droga pripremljena usitnjavanjem (srednjeg prečnika čestice $d_1 = 0,21\text{mm}$, $d_2 = 0,43\text{mm}$, $d_3 = 1,13\text{mm}$) je korišćena za ekstrakciju primenom ugljendioksida u superkritičnom stanju kao ekstragensa. Najpre je ispitana kinetika ekstrakcije ukupnih ekstraktivnih materija (% g/100g droge) u funkciji vremena. Prinos ekstraktivnih materija (ekstrakta) tokom vremena ekstrakcije je određivan kumulativno. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 2.



*Slika 2. Kinetika ekstrakcije žalfije različitog srednjeg prečnika čestice
 $d_1 = 0,21\text{mm}$; $d_2 = 0,43\text{ mm}$; $d_3 = 1,13\text{ mm}$ (protok $w = 3.23 \cdot 10^{-3}\text{ kg/min}$; temperatura $T = 313\text{K}$; pritisak $p = 100\text{bar}$); y – prinos CO_2 ekstrakta (g/100g droge)*

Primena matematičkih modela omogućava kvantitativno opisivanje ekstrakcije i eksploataciju dobijenih rezultata. Veoma su korisni i neophodni u planiranju i prenosu postupka sa laboratorijskog na industrijski nivo. Ipak, model ne sme biti samo matematički instrument već mora da reflektuje fizičku sliku koja proizilazi iz ispitivane materije i eksperimentalnih posmatranja. Matematički modeli, koji fizički ne korespondiraju sa materijalom i postupkom, imaju ograničenu vrednost, iako mogu biti iskorišćeni za fitovanje nekih eksperimentalnih podataka. Kvantitativno opisivanje superkritične ekstrakcije biljnih materijala ugljendioksidom predmet je brojnih modela koji se mogu svrstati u empirijske, tj. na one koji se zasnivaju na analogiji sa prenosom toplote i na one koji se zasnivaju na diferencijalnom bilansu mase. U okviru primene matematičkih modela na kvantitativno opisivanje ekstrakcije i eksploataciju dobijenih rezultata korišćen je model Naik-a [9].

Naik i saradnici su ekstrahovali nekoliko biljnih vrsta (karanfilić, đumbir, morač, mirođiju) tečnim ugljendioksidom i dobijene rezultate modelovali [10]. Predstavili su prinos ekstrakcije, y , u funkciji vremena, t , jednačinom koja je slična Langmuir-ovoj adsorpcionoj izotermi:

$$y = \frac{y_{\infty} \cdot t}{b + t} \quad (2)$$

gde je:

y – prinos ekstrakcije (ekstrakta) za vreme t ,

y_{∞} - maksimalan prinos ekstrakcije,

b – konstanta.

Transformacijom jednačine (2) dobija se:

$$\frac{1}{y} = \frac{b}{y_{\infty}} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{y_{\infty}} \quad (3)$$

Uvodeći smenu $t' = 1/t$, jednačina (3) se prevodi u:

$$\frac{1}{y} = \frac{b}{y_{\infty}} t' + \frac{1}{y_{\infty}} \quad (4)$$

Nadalje, jednačina (4) dobija oblik prave

$$\frac{1}{y} = Bt' + \frac{1}{y_{\infty}} \quad (5)$$

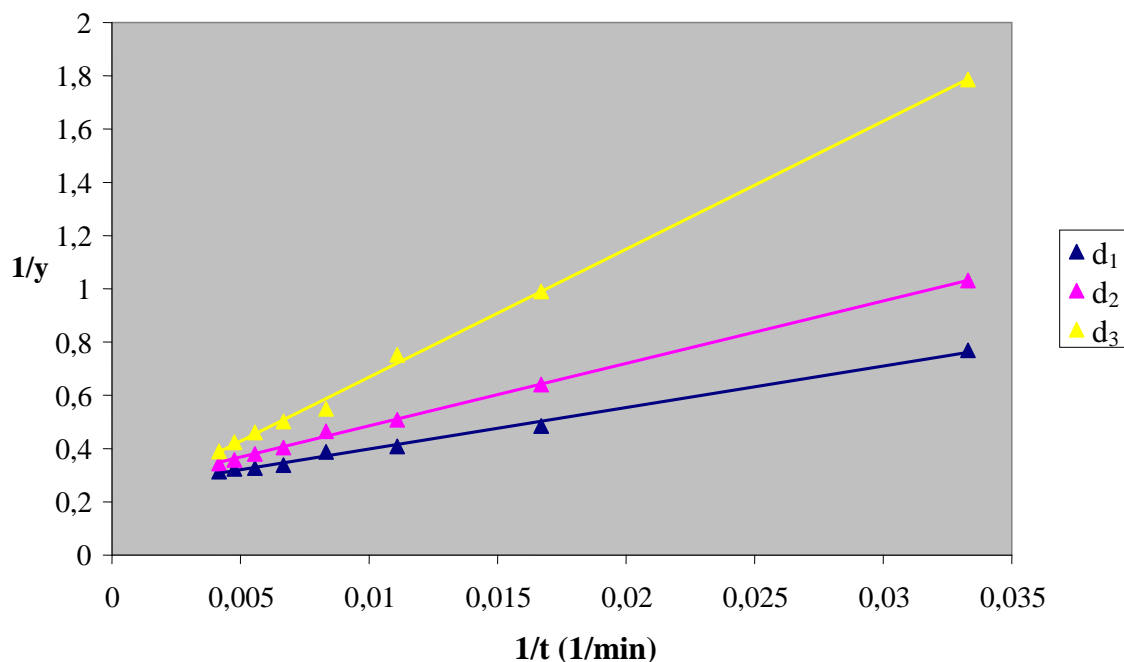
gde je:

$$B = \frac{b}{y_{\infty}} \quad (6)$$

U cilju primene jednačine (2), za modelovanje ekstrakcionog sistema list žalfije – superkritični CO_2 , određivan je prinos ukupnog ekstrakta tokom 4h ekstrakcije superkritičnim ugljendioksidom za različite vrednosti srednjeg prečnika čestice droge. Izračunate su vrednosti $1/y$ i t' (tabela 1, slika 3)

Tabela 1. Recipročne vrednosti prinosa ukupnog ekstrakta ($1/y$) u zavisnosti od srednjeg prečnika čestice droge

1/t (1/min)	d (mm)		
	d ₁	d ₂	d ₃
	1/y		
0.0333	0.769	1.031	1.786
0.0167	0.485	0.641	0.990
0.0111	0.408	0.508	0.752
0.00833	0.388	0.465	0.549
0.00667	0.338	0.404	0.502
0.00556	0.327	0.380	0.461
0.00476	0.324	0.357	0.424
0.00417	0.313	0.344	0.389



Slika 3. Zavisnost recipročne vrednosti prinosa ukupnog ekstrakta ($1/y$) od recipročne vrednosti vremena ekstrakcije ($1/t$)

Dobijene vrednosti konstante B (nagib prave) i $1/y_{\infty}$ (odsečak na ordinati) u jednačini (5), za date srednje prečnike čestica su date u tabeli 2.

Tabela 2. Jednačine za izračunavanje prinosa ukupnog ekstrakta žalfije tokom ekstrakcije korišćenjem modela Naika

d (mm)	Jednačina	$ r $
d_1	$1/y = 15.568t' + 0.243$	0.997
d_2	$1/y = 23.467t' + 0.250$	0.999
d_3	$1/y = 48.061t' + 0.187$	0.999

Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije $|r|$ (0,997 – 0,999), može se zaključiti da je pri ekstrakciji žalfije superkritičnim CO_2 dobijena vrlo jaka korelacija između veličina $1/y$ i $1/t$, pa se dati Naik-ov model može uspešno primeniti na modelovanje prinosa ukupnog ekstrakta pri datim srednjim prečnicima čestice.

Zaključak

Ispitivanjem kinetike ekstrakcije sistema: list žalfije – superkritični ugljendioksid, određivanjem prinosa ekstrakcije u zavisnosti od stepena usitnjenosti droge uočena su dva perioda ekstrakcije: period brze ekstrakcije gde se prenos mase vrši konvektivnim putem (oko jedan sat) i period spore ekstrakcije gde se prenos mase vrši sporom ekstrakcijom.

Sa povećanjem stepena usitnjenosti čestica žalfije od 1,13mm na 0,21mm prinos se povećao sa 2,57% na 3,19%, odnosno za oko 24,12%, što ukazuje da se sa porastom stepena usitnjenosti droge postiže znatno razaranje strukture biljnog tkiva tako da pri ekstrakciji dominantnu ulogu ima turbulentni prenos mase.

Zaključeno je da se model Naika i saradnika iako primenjen na ekstrakciju prirodnog materijala tečnim ugljendioksidom, može uspešno primeniti i pri ekstrakciji žalfije superkritičnim ugljendioksidom što se zaključuje na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije $|r|$ (0.997 – 0.999).

Literatura

1. B. Pekić, Ž. Lepojević, *Industrijska prerada lekovitog i aromatičnog bilja*, Medicinal Plant Report, Vol. 1 (1994), 8 – 15.
2. O. Hortacsu, *Supercritical Fluids, Fundamentals and Application*, Eds. E. Kiran et al., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2000, 499 – 516.
3. M. Perrut, *Supercritical fluid application: Industrial Developments and Economic Issues*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 39 (2000), 4531 – 4535.
4. Q. Lang, C. M. Wai, *Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies – a practical review*, Talanta 53 (2001), 771 – 778.
5. S. A. Aleksovski, H. Sovova, *Supercritical CO₂ extraction of Salvia officinalis L.*, The Journal of Supercritical Fluids, Volume 40, Issue 2 (2007), 239 – 245.
6. NIST, Thermophysical Properties of Fluid Systems, Carbon dioxide,
<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>
7. J. Lawless, *The encyclopedia of essential oils*, Harper-Collins Publisher Ltd, London, 1992, 184.
8. J. Muller, W. Muhlbauer, M. Koll-Weber, W. Kraus, *Effects of drying on essential oil of Chamomilla recutita and Salvia officinalis*, Medicinal Plant Report, Vol. 3 (1996), 65 – 67.
9. Z. Zeković, *Ekstrakcija timijana (Thymus vulgaris L.) superkritičnim ugljendioksidom*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 1998



INVESTIGATING THE POSSIBILITY OF REMOVING PHENOL FROM THE LIQUID EFFLUENT PRODUCED WITH DIRECT STEAMING TIMBER IN STEAM CHAMBER

ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI UKLANJANJA FENOLA IZ TEČNOG EFLUENTA NASTALOG U PARIONICAMA SA DIREKTNIM PARENJEM GRAĐE

Vojislav Aleksić, Zoran Petrović, Vladan Mičić

Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

Abstract

Direct steaming of timber is a procedure where the material exhibits the activity of saturated steam at defined temperature and pressure. The objectives of the steaming timber are: color change material, sterilization and improve some properties of wood. During the steaming liquid effluent from Steam chamber is released into the environment. Composition of the liquid effluent is experimentally determined, and concluded that it contains phenol at concentrations far above the maximum allowable concentration for any class of streams. In the paper is also investigated the possibility and kinetics of adsorption of phenol on the wooden coal. The results are satisfactory and practically applicable in a cascade system of adsorption as a possible solution to remove phenol from the liquid effluent to below the maximum allowable concentration for a specific class of streams.

Key words: phenol, charcoal, adsorption, liquid effluent

Izvod

Pod direktnim parenjem piljene građe podrazumeva se postupak gde se građa izlaže delovanju zasićene vodene pare određene temperature i pritiska. Ciljevi parenja drvne građe su: promena boje građe, sterilizacija i poboljšanje nekih svojstava drveta. Prilikom parenja iz parionice izlazi tečni efluent u neposrednu okolinu. Eksperimentalno je određen sastav tečnog efluenta pri čemu se došlo do saznanja da sadrži pored ostalog, fenol u koncentracijama koje su daleko iznad MDK (maksimalno dozvoljena koncentracija) za bilo koju klasu vodotoka. Takođe je ispitivana mogućnost i kinetika adsorpcije fenola na drvenom uglju. Dobijeni rezultati su zadovoljavajući a praktično su primenljivi u kaskadnom sistemu adsorpcije kao jednom od mogućih rešenja za uklanjanje fenola iz tečnog efluenta do ispod nivoa MDK za konkretnu klasu vodotoka.

Ključne reči: fenol, drveni uglj, adsorpcija, tečni efluent

Uvod

Drvo, kao obnovljiva sirovina, predstavlja veoma značajnu sirovinu pošto su proizvodi od njega veoma zastupljeni u svakodnevnom životu. Tako je drvna industrija postala važna privredna grana u mnogim šumama bogatim zemljama. U industrijski nerazvijenim zemljama ona je često i glavni oslonac, a samim tim izvor prihoda za opšti privredni razvoj. Prerada drveta mehaničkim postupkom obično započinje u pilanama (primarna prerada drveta) kada se od drveta dobijaju elementi – daske koje se dalje na različite načine prerađuju: parenjem, termo-sušenjem i sušenjem. Uočeno je da pri parenju listopadnih drvnih elemenata – daske nastaju tečni efluenti koji štetno deluju na životnu sredinu.

Drvo se sastoji od mnoštva organskih jedinjenja, vode i mineralnih materija.

Jedinjenja koja ulaze u sastav drveta mogu se svrstati u grupe na sledeći način:

- a) celuloza
- b) hemiceluloza
- c) lignin
- d) ekstraktivne materije
- e) mineralne materije

Celuloza i hemiceluloza pripadaju široko rasprostranjenim prirodnim polimerima – poli-saharidima i one se zbirno označavaju kao ugljenohidratna komponenta drveta pri čemu se u tehničkoj celulozi koristi i termin holoceluloze.

Hemiceluloze su sastojak drveta, a sastoje se od ugljenih hidrata pentozana i heksozana, a često se nazivaju drvne polioze. Po sastavu spadaju u heteropolisaharide tj. pored pentozana i heksozana, u njihov sastav ulaze i kopolimeri tj. mešani polisaharidi. Karakteristično je da hemi-celuloze u toku potpune hidrolize daju različite šećere (glukoza, manosa, galaktoza, fruktoza, ksiloza, arabinoza i druge), dok celuloza potpunom hidrolizom daje samo glukozu.

Lignin predstavlja polimernu komponentu koja učestvuje u izgradnji ćelijskih zidova, ali je potpuno različite strukture tj. prirode od polisaharida. Lignin predstavlja amorfnu polifunkcionalnu aromatske prirode koja su izgrađena od fenilpropanskih jedinica. Ovaj termin ne označava konstituciju tačno određenu supstancu nego se odnosi na grupu srodnih supstanci koje imaju sličan sastav, građu i hemijske osobine. Lignin koji se nalazi u biljnom tkivu, tj. prirodni lignin predstavlja vrlo labilnu supstancu koja se lako menja pod uticajem povišene temperature i hemijskih agenasa. Prirodni lignini poseduju čitav niz specifičnih osobina. Oni se lako oksidišu i na toj osobini zasniva se proces beljenja celuloze i dobijanje niza korisnih proizvoda. Veoma lako reaguje sa hlorom a rastvorljiv je u alkalijama pri zagrevanju. Za razliku od polisaharida lignin je otporan prema hidrolizirajućem dejstvu mineralnih kiselina.

Lignin u drvetu ima ulogu supstance koja povezuje i fiksira polisaharidna vlakna. Različite vrste drveta sadrže različite količine lignina. Tako lišćarsko drvo sadrži 18-25% lignina.

Ekstraktivne materije (ekstraktivi) su sastojci suve supstance drveta koji se mogu ekstra-hovati različitim organskim rastvaračima ili predestilisati vodenom parom. Ove komponente su u drvetu lakše dostupne od glavnih strukturnih polimera za čije se izolovanje primenjuju drastični hemijski tretmani. Njihovo lakše izdvajanje iz drvne mase omogućava njihova lakša dostupnost jer su smešteni u opnama ćelija i mikrošupljinama samih ćelija drveta.

Jedna opšta podela ekstraktivnih komponenti drveta može se izvršiti prema njihovoj hemijskoj prirodi na:

- polifenole
- terpenska jedinjenja (terpeni i njihovi derivati)
- tropoloni (po hemijskoj suštini aromati-fenoli)

Mineralne materije koje se nalaze u drvetu su neorganske prirode rastvorljive u vodi koje nakon sagorevanja drveta ostaju u pepelu.

Od ostalih sastojaka koji se nalaze u neznatnim količinama treba izdvojiti skrob (rezervna hrana) i proteine kao sastojke živih ćelija drveta.

Opšte posmatrano sastav suve komponente drveta lišćara izgleda ovako:

- celuloza 45 ± 2
- hemiceluloza 30 ± 5
- lignin 20 ± 1
- ekstraktivi 5 ± 3
- mineralne materije i ostalo do 5 ± 2

Treba naglasiti da uzorci drveta uzeti sa različitih mesta iz stabla jednog istog drveta ne pokazuju isti hemijski sastav i sličnost.

Prerada drveta može se vršiti raznim procesima pri čemu se dobijaju veoma korisni proizvodi. U principu, zavisno od toga da li se pri preradi drveta u njegovoj strukturi dešavaju samo mehaničke promene (bez promene hemijskog sastava) ili dolazi do izmene u hemijskom sastavu drveta.

Pod parenjem piljene građe podrazumeva se takav postupak gde se građa izlaže delo-vanju zasićene vodene pare određene temperature i određenog pritiska. Parenje može biti direktno (kada se zasićena vodena para proizvodi u kotlarnici, a u parionicu se doprema parovodom), ili indirektno (kada se vodena para proizvodi neposredno u parionici).

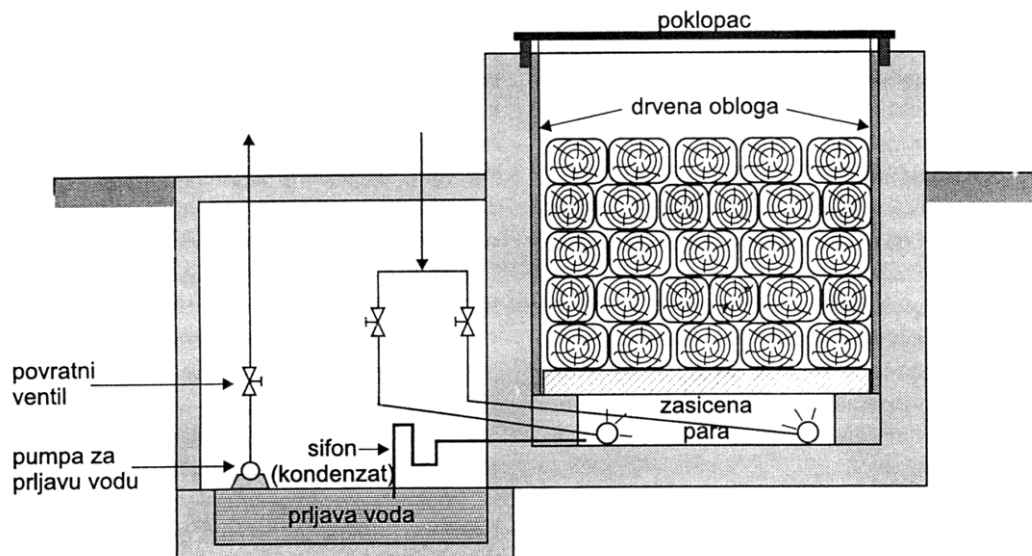
Ciljevi parenja piljene građe su različiti, a osnovni je da se izvrši promena boje. Ovo je naročito izraženo kod bukovine koja ima manje ili veće učešće neprave srži (lažne srčevine), čija se boja znatno razlikuje od boje okolnog drveta.

Isto tako, parenje se može vršiti u cilju sterilizacije drveta tj. drvo koje je zaraženo larva-ma insekata ili sporama gljiva nakon parenja je sterilisano. Temperature na kojima se parenje odvija predstavljaju tzv. letalne (smrtonosne) doze za insekte i gljive. Međutim, sterilisano drvo nije i imuno od nove zaraze, odnosno ako se pareno drvo izloži ponovo optimalnim uslovima za razvoj insekata i gljiva može biti ponovo zaraženo.

Parenjem piljene građe drvetu se poboljšavaju njegova svojstva. Parena piljena građa manje se uteže i bubri od neparene, ovo je posledice smanjenja higroskopnosti drveta usled dejstva visokih temperatura. Isto tako parena građa lakše se mašinski obrađuje u odnosu na neparenu.

Piljena građa se pari u zatvorenim objektima koji se nazivaju parionice. Parionice najčešće mogu biti zidane, mada se u poslednje vreme prave i prefabrikovane (aluminijumske) komore, a takođe i instalacije za parenje građe u vidu tzv. "parnih zvona".

Na slici 1 dat je šematski prikaz poprečnog preseka parionice sa direktnim parenjem.



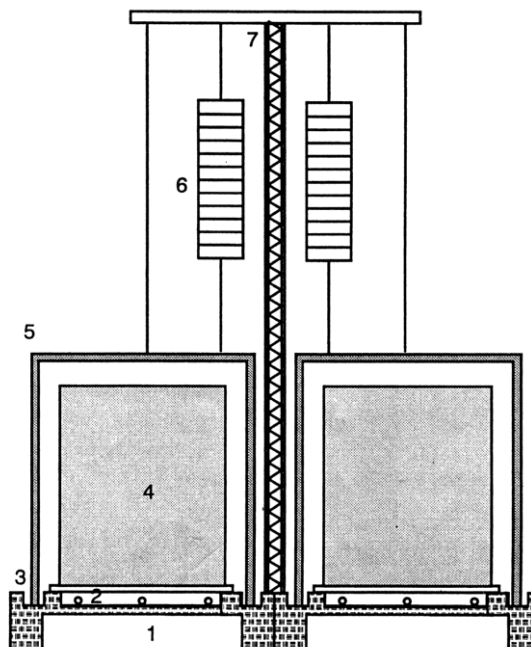
Slika 1. Shematski prikaz poprečnog preseka jame za direktno parenje

Veoma često se komore za parenje izrađuju u vidu zvona za parenje piljene građe.

Parno zvono je takav tip instalacija koje se sastoji iz tri dela:

- osnove parnog zvona
- pokretnog dela parnog zvona i
- dizalice za parno zvono.

Na slici 2 dat je shematski prikaz instalacija za parenje piljene građe u vidu zvona za parenje.



Slika 2. Shematski prikaz parnog zvona za parenje piljene građe (1. betonska osnova – korito, 2. parovod, 3. kanal sa vodom, 4. složaj, 5. zvono, 6. kontra-teg, 7. dizalica)

Piljena građa, koja mora biti u sirovom stanju vlažnosti (35% i više), prethodno se očisti od piljevine, bilo ručno (metalnim četkama), bilo mehanizovano. U protivnom, na mestima ule-pljene piljevine posle parenja ostaju tamne mrlje, jer je proces hidrolize i oksidacije piljevine znatno intenzivniji u odnosu na puno (masivno) drvo. Očišćena građa slaže se u "slepe" (pune, kompaktne) složaje bez vertikalnih i horizontalnih razmaka, jer su istraživanja pokazala da ne postoje tehnološke razlike između parene građe složene u kompaktne složaje u odnosu na građu slaganu u razmacima. Priprema građe za parenje vrši se neposredno nakon sortiranja u pilani, kako bi drvo zadržalo što je moguće višu vlagu. Pripremljeni složaji se viljuškarom postavljaju na vagonet, komora se puni i zatvaraju se vrata.

Ciklus parenja sastoji se iz sledećih tehnoloških faza:

- a) Punjenje komore.
- b) Zagrevanje piljene građe, koja mora biti postupno, jer kod naglog zagrevanja građa puca. Faza zagrevanja traje između 3 i 6 sati
- c) Parenje (aktivna faza), kada se usled delovanja zasićene vodene pare na drvo dešava izmena i ujednačavanje boja. Ova faza traje različito zavisno od vrste drveta i efekata koji se žele postići.
- d) Odležavanje ("dunstovanje") i postupno hlađenje građe, kada se dovod pare, odnosno grejnog medijuma prekida, drvo se smiruje i izjednačavaju se naprezanja nastala u procesu parenja. Ova faza traje od 4 do 8 sati.
- e) Pražnjenje komore.

Proces parenja je čisto empirijski. Uobičajeno je da se kontroliše putem kondenzata, koji se hvata i na osnovu njegove boje i bistrine zaključuje se do koje je faze proces stigao. Na početku procesa kondenzat je bistar, u toku aktivne faze parenja kondenzat se zamućuje, da bi se na završetku aktivne faze parenja kondenzat ponovo izbistrio, kada se može preći na fazu odležavanja i hlađenja. Za parenje bukove piljene građe koristi se zasićena vodena para niskog pritiska (0,1...0,3 bara) i temperature od 95...105°C. Pri višim pritiscima trajanje procesa se skraćuje, ali i boja parenog drveta postaje sivo-mrka. Međutim, više pritiske mogu da izdrže samo metalne komore, dok zidane usled toga brzo propadaju.

U toku procesa parenja troše se znatne količine toplotne energije, koja se izražava u masi vodene pare po 1m³ parene građe. Ova potrošnja zavisi od niza faktora: stanja instalacije, vremenskog perioda (zima, leto), toplotne izolacije konstruktivnih delova parionice, vrste drveta, pritiska pare i slično. Orijentaciono, potrošnja pare kreće se od 300 pa čak do 1200 kg vodene pare po 1m³ građe i zavisi od brojnih faktora; najviše od vremenskog perioda kada se parenje sprovodi (zim, leto), a takođe i od stanja i zaptivenosti instalacije za parenje. Potrošnja može da se kontroliše pomoću merača pare.

U procesu parenja drveta zasićena vodena para dolazi u direktni kontakt sa drvnom građom, odaje deo toplote i prelazi u kondenzat koji ekstrahuje sve sastojke u drvetu koji su se nalazili u postojećem obliku ili su u takvim uslovima nastali transformacijom u drvetu prvobitnih supstanci. Kondenzat vodene pare sa u vodi rastvorenim i suspendovanim supstancama predstavlja tečni efluent koji tokom parenja napusta parionicu i odlazi u okolnu sredinu (zemljište, vodotok i slično). Ugljenohidratna komponenta drveta (celuloza i hemiceluloza) hidrolizuju delimično ili potpuno pri čemu mogu nastati niži polisaharidi, oligosaharidi i monosaharidi. Imajući u vidu da ugljenohidratna komponenta suve drvene mase čini 65-70% kao i da su stvoreni uslovi za hidrolitičku razgradnju koja se manifestuje kroz raskidanje glikozidne veze, a samim tim depo-limerizacije polisaharida i prelazak u rastvor nekih produkata razgradnje. Tako hemiceluloze koje predstavljaju heteropolisaharide u čiji sastav ulaze bar dve ili više različitih monosaharida, hidrolizom daju pentozane, heksozane i njihove derivate [2].

Neki ugljeni hidrati su rastvorni u vodi i oni će se ekstrahovati i tako naći u tečnom efluentu.

Pored hidrolitičke razgradnje ugljenohidratne komponente i nastajanja nižih polisaharida, oligosaharida i monosaharida dešavaju se na novonastalim monosaharidima različite promene. Tako su značajne dehidratacione promene jer predstavljaju neizbežne sporedne reakcije u uslovima kiselinske hidrolize čija hemijska suština stoji u korelaciji sa primenjenim reakcionim uslovima.

Skrob se nalazi kao primesa u drvetu i rastvoran je u toploj vodi, tako da će se i on naći u neznatnoj količini u tečnom efluentu ili će konverzijom skroba nastati polifenolne supstance. Takođe će se rastvoriti deo neorganskih materija koje su rastvorljive u toploj vodi.

U tečnom efluentu će se nalaziti i suspendovane sitne čestice piljevine zaostale na drvnoj građi dobijenoj primarnom preradom drveta kao i druge suspendovane supstance.

U drvetu se nalaze i ekstrahovane komponente (ekstraktivi) koje predstavljaju prateće nestrukturane komponente jer ne učestvuju u izgradnji zidova ćelija drveta i kore. Iako je njihov sadržaj u drvetu mali one bitno utiču na mnoga svojstva drveta kao što su: estetska (boja, miris), mehanička, biološka i tehnološka.

Jedna opšta podela ekstrahovanih komponenti drveta može se izvršiti prema njihovoj prirodi na sledeće klase jedinjenja:

- polifenoli (fenoli, stilbeni, kumarani)
- terpenska jedinjenja (terpeni i njihovi derivati)
- ugljeni hidrati (saharidi, šećerni alkoholi i ciklotoli)
- aminokiseline, proteini i enzimi
- estri – lipidi (masti, voskovi, masne kiseline, viši alifatički alkoholi)
- alifatična jedinjenja (alkoholi, kiseline i soli kiselina)
- složene polisaharide
- heterociklična jedinjenja (kiseonika i azota)
- neorganski sastojci drveta (CaCO_3 , MgSO_3 , SiO_2 , K_2CO_3)
- aromatska jedinjenja čija struktura se zasniva na benzenovom prstenu ili kondenzovanom aromatskom prstenu, sa skeletom naftalena.

Treba naglasiti da su neka od nabrojanih jedinjenja obojena (fruktoza, glukoza, saharoza i rafinoza), pa se može očekivati obojenost dobijenog efluenta.

Od svih supstanci koje se mogu naći u tečnom efluentu izdvajamo fenol i fenolna jedinjenja kao izrazito toksične supstance. Stoga i zakonski propisi limitiraju maksimalno dozvoljenu koncentraciju fenola u efluentima koji dolaze u životnu sredinu. Tako je zavisno od klase vodotoka određena gornja granica sadržaja fenola koja na primer za vodotok II klase iznosi $0,001\text{mg/dm}^3$. Iz ovog se može zaključiti da se tečni efluenti koji sadrže fenol moraju prečišćavati pre njihovog ispuštanja u vodotok. Danas se koristi nekoliko metoda uklanjanja fenola iz tečnih efluenata i to:

1. Adsorpcione metode koje se baziraju na adsorpciji fenola na nekom adsorbensu a zatim desorpciji sa pogodnim rastvaračem [3]
2. Metode razaranja fenola Fentonskom ili Foto-Fentonskom reakcijom sa jakim oksidacionim sredstvima [4]
3. Biološke metode koje baziraju na uzgoju određenog soja mikroorganizama koji se hrane sa fenolom [5]
4. Kombinovane metode koje predstavljaju kombinaciju prethodno navedenih.

Cilj ovog rada je da se detaljno prouči postupak parenja drvne građe u parionicama sa direktnim parenjem drveta, izvrši kvantitativna analiza tečnog efluenta koji nastaje i ispita mogućnost uklanjanja fenola adsorpcijom na drvenom uglju kao pogodnom adsorbensu [3].

Eksperimentalni deo

U okviru istraživanja korišćen je tečni efluent nastao pri parenju bukove građe u parionici sa direktnim parenjem u trajanju od 12 sati. Parionica sa zvonom dimenzija 8x2x2,5m odnosno zapremine $V=40\text{m}^3$. Vršeno je parenje bukove građe debljine 50mm ukupne zapremine daske $V=15,46\text{ m}^3$ (stepen zapunjenosti 0,33). Parenje se obavlja sa zasićenom vodenom parom pritiska 0,3-0,6 bara u trajanju od 12 časova, tj vršeno je tzv. blago parenje, a kriterij za prekid parenja bila je boja drvne bukove građe jer je kupac zahtevao boju "roze vina". Inače, parenje bukove građe se može vršiti i do 42 h ukoliko se želi dobiti "ciglasta boja" parene bukove građe. Uzimani su uzorci tečnog efluenta u razmacima od po 1h i registrovani pritisci zasićene pare koja ulazi u zvono. Temperatura pare je iznosila 105°C.

Opređelili smo se da istraživanje vezano za uklanjanje fenola iz tečnog efluenta vršimo adsorpcijom na pogodnom adsorbensu [6]. Kao adsorbens smo odabrali drveni ugalj – ćumur proizveden od bukovog drveta. Opređeljenje istraživanja baziramo na adsorpcionoj metodi i adsorbensu drvenom uglju bazirali smo uzimajući u obzir specifičnosti pilanske proizvodnje kao što su:

- relativno nizak nivo stručnosti zaposlenih za korišćenje drugih metoda
- teškoće koje bi nastale pri korišćenju drugog adsorbensa npr. zeolita jer se isti morao regenerisati i ponovo koristiti
- izabran je adsorbens koji pilane mogu same proizvoditi i koji se nakon zasićenja može upotrebiti u kotlovima na drvne otpatke koje sve pilane uglavnom poseduju [7]
- sagorevanje zasićenog drvenog uglja ne zagađuje atmosferu nekim novim zagađujućim štetnim materijama.

Upotrebljavan je drveni ugalj proizveden od bukovog drveta sledećih karakteristika:

- sadržaj vlage 8,1%
- nasipna masa 202 g/dm³
- veličina granula 10-20 mm

Za određivanje fizičko-hemijskih karakteristika tečnog efluenta nastalog pri parenju pilanske bukove građe korišćene su sledeće metode [8] :

- potencijometrijske (određivanje rastvorenog kiseonika i pH efluenta)
- konduktometrijske (elektroprovodljivost)
- gravimetrijske (određivanje suspendovanih materija i suvog ostatka filtrirane vode)
- organoleptičke (vidljive plivajuće materije, miris, boja)
- hemijska potrošnja kiseonika (HPK) petodnevna biološka potrošnja kiseonika (BPK5) rađene su po standardnim metodama (SRPS ISO 6060 I SRPS ISO 5815/94)
- spektrofotometrijske (određivanje sadržaja fenola)

Rezultati i diskusija

Fizičko-hemijske karakteristike tečnog efluenta

Na osnovu sačinjenog plana istraživanja najpre su određene osnovne fizičko hemijske karakteristike tečnog efluenta koje zahtevaju važeći zakonski propisi. Određivanje je izvršeno iz kompozitnog uzorka sačinjenog od uzoraka koji su uzimani u toku dvanaestčasovnog praćenja parenja. U tabeli 1. dati su rezultati ispitivanja i poređenje sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama za I i II odnosno III i IV klasu vodotoka.

Tabela 1. Rezultati ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika tečnog efluenta

Parametar	Jedinica mere	Metoda ispitivanja	Rezultati analiza	MDK vode za I i II klasu	MDK vode za III i IV klasu	Utvrđeni bonitet
Temperatura vazduha	°C	Termometar	1	/	/	/
Temperatura vode	°C	Određivanje termometrom SRPS.H.Z1.106	6.5	/	/	/
Boja	/	Organoleptička ocena	Primetna	Bez	Slabo primetna	Van klase
Miris	/	Organoleptička ocena	Primetna	Bez	Slabo primetna	Van klase
Vidljive plivajuće otpadne materije	/	Organoleptička ocena	Malo taloga	Bez	Bez	Van klase
pH vrednost	/	Potenciometrijska SRPS.H.Z1.111/87	8.50±0.21	6.8-8.5	6.0-9.0	I i II
Elektroprovodljivost	µS/cm na 20°C	Potenciometrijska SRPS.H.Z1.111/87	1813±128.73	/	/	/
Rastvoreni kiseonik (O ₂)	mg/l	Konduktometrijska Standardne metode P-IV-11	0.0	8/6	4/3	Van klase
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mgO ₂ /l	Konduktometrijska Standardne metode P-IV-12	3600±428.4	/	/	/
Petodnevna biološka potrošnja kiseonika (BPK ₅)	mgO ₂ /l	SRPS ISO 6060	1948.72±212.4	2/4	7/20	Van klase
Suspendovane materije	mg/l	SRPS ISO 5815/94	14±0.99	10/30	80/100	II
Suvi ostatak filtrirane vode	mg/l	Gravimetrijska Standardne metode P-IV-9	1799±127.73	1000	1500	Van klase
Mutnoća	NTU	Gravimetrijska Standardne metode P-IV-7	28.49±0.43	/	/	/
Zasićenost	%	Računski	0.0	90-105/ 75-90	50-75/ 30-50	Van klase
Fenoli	mg/l	ISO 6439	73±0.1	0.001	0.3	Van klase

Iz rezultata ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika tečnog efluenta može se zaključiti sledeće:

- sadržaj fenola u otpadnom efluenta je 73000 puta veći od MDK vode za I i II klasu, odnosno 244 puta veći od MDK za III i IV klasu vodotoka
- Plivajuće i suspendovane materije su prisutne i potiču od zaostale piljevine i sitne prašine
- BPK₅ je iznad MKD za bilo koju klasu vodotoka i potiče iz prisutnih organskih materija koje sadrži tečni efluent
- tečni efluent ne sadrži rastvoreni kiseonik odnosno nije zasićen sa kiseonikom jer je isti potrošen na oksidaciju prisutnih organskih materija
- tečni efluent ima primetan miris i boju koji potiču od rastvorenih obojenih i aromatičnih (mirisnih) organskih materija.

Ispitivanje sadržaja fenola u tečnom efluentu tokom vremena parenja

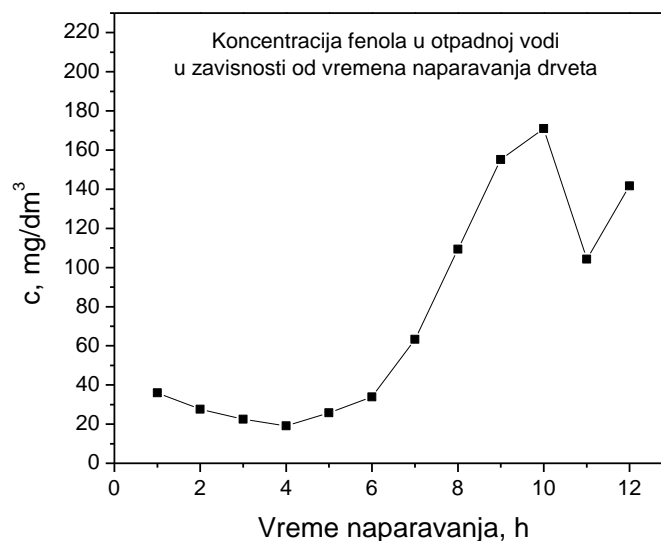
U cilju utvrđivanja sadržaja fenola u otpadnoj vodi, koja nastaje tokom parenja drveta u drvnoprerađivačkoj industriji, vršeno je uzimanje uzoraka otpadne vode na svakih sat vremena tokom 12 h (12 uzoraka). Određivanje kinetike otpuštanja fenola iz drveta u otpadnu vodu,

predstavlja pokazatelj rizika zagađenja životne sredine (voda, zemljište, vazduh...) ovom veoma toksičnom supstancom. Koncentracija fenola određivana je spektrofotometrijskom metodom. U tabeli 2. prikazane su koncentracije fenola u svih 12 uzoraka otpadne vode.

Tabela 2. Koncentracije fenola u otpadnoj vodi nakon određenog vremena parenja

uzorak	vreme naparavanja, h	ABS	c, mg/dm ³
1	1	0.503	35.954
2	2	0.387	27.663
3	3	0.315	22.516
4	4	0.268	19.157
5	5	0.360	25.733
6	6	0.474	33.881
7	7	0.886	63.331
8	8	1.531	109.435
9	9	2.171	155.182
10	10	2.393	171.051
11	11	1.459	104.289
12	12	1.983	141.744

Na slici 3 grafički je prikazan sadržaj fenola u otpadnom efluentu tokom vremena parenja.



Slika 3. Koncentracija fenola u otpadnoj vodi u zavisnosti od vremena parenja drveta

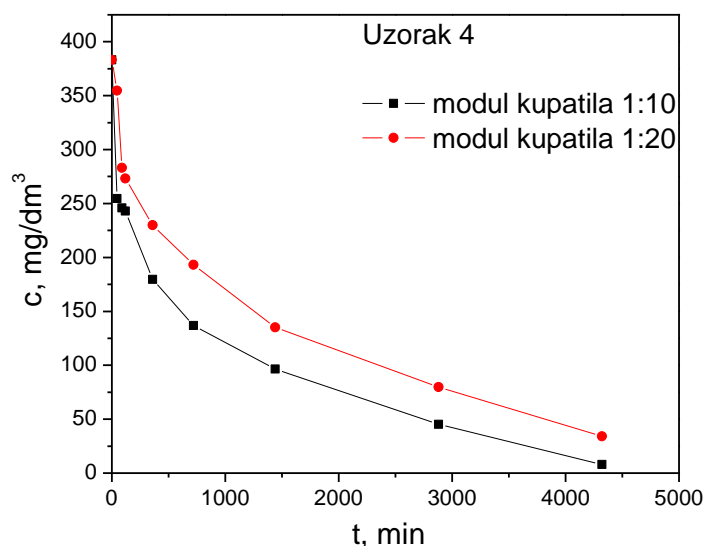
Rezultati pokazuju da sadržaj fenola u otpadnom tečnom efluentu raste od šestog do desetog sata parenja, a onda opada. Nagli pad u jedanaestom satu parenja objašnjava se naglim porastom protoka pare u komori u parionici

Kinetika adsorpcije fenola na drvenom uglju

U cilju ispitivanja mogućnosti primene drvenog uglja za uklanjanje fenola iz otpadnih voda drvnoprerađivačke industrije, odabrani su uzorci sa različitim koncentracijama fenola. Odabrani su uzorci 4, 6 i 7, koji pokrivaju određeni opseg koncentracija i na njima je ispitana kinetika adsorpcije fenola na površinu drvenog uglja pri modulima kupatila od 1:10 i 1:20. Kinetika adsorpcije fenola je praćena uzimanjem uzoraka otpadne vode u vremenskim intervalima od 45, 90, 120, 360, 720, 1440, 2880 i 4320 minuta. Koncentracije fenola u uzorcima 4, 6 i 7 za različite vremenske intervale adsorpcije prikazane su u tabelama 3 – 4, a zavisnost smanjenja koncentracije fenola u otpadnoj vodi od vremena adsorpcije, za iste uzorke i oba modula kupatila prikazana je na graficima 4 – 7.

Tabela 3. Kinetika adsorpcije fenola iz uzorka 4 na površinu drvenog uglja

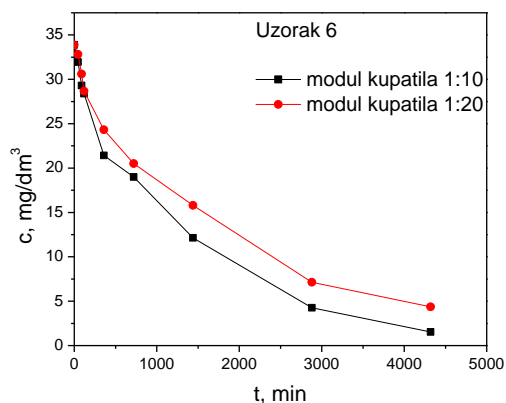
vreme, min	modul 1:10	modul 1:20
	c, mg/dm ³	
0	19.157	19.157
45	12.723	17.727
90	12.294	14.153
120	12.152	13.653
360	8.980	11.490
720	6.840	9.660
1440	4.820	6.760
2880	2.260	3.990
4320	0.400	1.700



Slika 4. Zavisnost smanjenja koncentracije fenola u otpadnoj vodi za uzorak 4 od vremena adsorpcije na površinu drvenog uglja

Tabela 4. Kinetika adsorpcije fenola iz uzorka 6 na površinu drvenog uglja

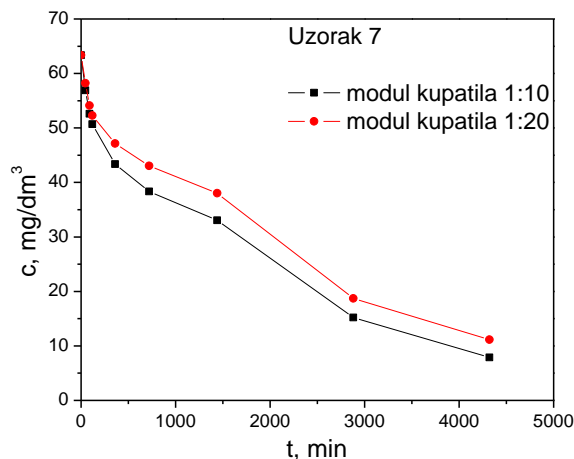
vreme, min	modul 1:10	modul 1:20
	c, mg/dm ³	
0	33.881	33.881
45	31.951	32.809
90	29.307	30.593
120	28.377	28.663
360	21.420	24.310
720	19.000	20.500
1440	12.130	15.800
2880	4.250	7.130
4320	1.540	4.360



Slika 5. Zavisnost smanjenja koncentracije fenola u otpadnoj vodi za uzorak 6 od vremena adsorpcije na površinu drvenog uglja

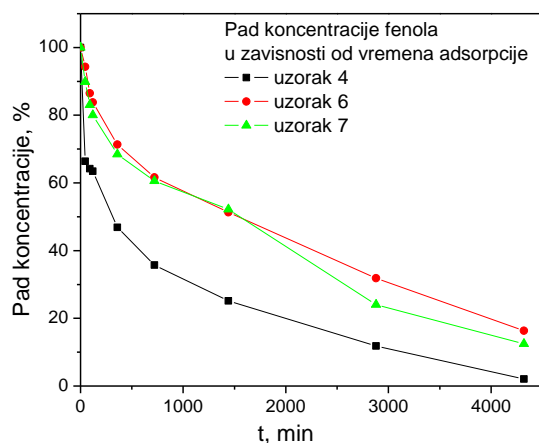
Tabela 4. Kinetika adsorpcije fenola iz uzorka 7 na površinu drvenog uglja

vreme, min	modul 1:10	modul 1:20
	c, mg/dm ³	
0	63.331	63.331
45	56.900	58.200
90	52.600	54.100
120	50.670	52.300
360	43.360	47.160
720	38.340	43.050
1440	33.030	38.020
2880	15.200	18.700
4320	7.900	11.130



Slika 6. Zavisnost smanjenja koncentracije fenola u otpadnoj vodi za uzorak 7 od vremena adsorpcije na površinu drvenog uglja

Kod svih ispitivanih uzoraka primećeno je da je adsorpcija nešto efikasnija pri modulu kupatila 1:10 u odnosu na modul 1:20. Od odabranih uzoraka, uzorak 4 ima najnižu početnu koncentraciju, dok uzorak 7 ima najvišu početnu koncentraciju fenola. Nakon adsorpcije fenola na drvenom uglju primećeno je zadržavanje istog trenda, pri čemu treba naglasiti da je efikasnost adsorpcije veća pri nižim početnim koncentracijama fenola. Takođe, kao što se sa slike 11 može videti, koncentracija fenola najbrže pada u slučaju uzorka 4.



Slika 7. Pad koncentracije fenola u zavisnosti od vremena za sve ispitivane uzorke

Dobijeni rezultati pokazuju da su i nakon dugog vremena kontakta između adsorbenta i adsorbata, ravnotežne koncentracije fenola u otpadnoj vodi više od maksimalno dozvoljenih koncentracija fenola za otpadne vode koje se izlivaju bilo u javnu kanalizaciju, bilo u prirodne recipijente. U tom smeru, za što efikasnije prečišćavanje otpadne vode drvenim ugljem potrebno je primeniti kaskadni sistem i obezbediti optimalno vreme kontakta između adsorbenta i adsorbata u svakoj kaskadi. Kako se na osnovu dobijenih rezultata može zaključiti da efikasnost adsorpcije raste sa smanjenjem početne koncentracije fenola u otpadnoj vodi, očekuje se da će u svakoj sledećoj kaskadi efikasnost adsorpcije biti veća.

Zaključak

Na osnovu istraživanja i eksperimentalnih ispitivanja mogu se izvesti sledeći zaključci:

1. Tečni efluent iz parionica drvene građe sadrži mnoštvo organskih jedinjenja koja utiču na njegovu visoku biološku potrošnju kiseonika, kao i nepostojanje rastvorenog kiseonika
2. U tečnom efluentu se nalazi i veoma otrovna materija – fenol u koncentracijama koje su daleko veće od maksimalno dozvoljenih za bilo koju klasu vodotoka. To znači da se tečni efluent koji izlazi iz parionica drvene građe mora prečišćavati od fenola odnosno da se prvenstveno sadržaj fenola u njemu mora dovesti ispod MDK pre ispuštanja u vodotok određene klase.
3. Od mogućih metoda za uklanjanje fenola iz otpadnih voda odabrana je metoda adsorpcije na površini pogodnog adsorbensa. Kao adsorbens za ispitivanja je odabran drveni ugalj iz više praktičnih razloga (lako se proizvodi, sirovina lako dostupna, ne mora da se regeneriše i slično)
4. Iz tečnog efluenta se mehaničkom filtracijom prvo moraju ukloniti plivajuće i suspendovane materije jer bi se mogle izdvojiti na površini adsorbensa i tako blokirati istu, a samim tim smanjiti efikasnost adsorpcije
5. Drveni ugalj – ćumur je proizveden iz bukovog drveta i nije posebno pripreman (aktiviran, sprашen i sl.) već je za ispitivanja korišćen u komadnom stanju sa veličine komada 10-20 mm. Uticaj granulisanja, mlevenja i frakcionisanja nije ispitivan zbog prevelike obimnosti
6. Utvrđeno je da je adsorpcija fenola na komadnom drvenom uglju zadovoljavajuća uz sledeće pojedinosti
 - a) Adsorpcija je nešto efikasnija pri modulu kupatila 1:10 u odnosu na 1:20 što govori da je količina adsorbensa nedovoljna za adsorbovanje prisutne mase fenola pa dodatna ispitivanja treba izvršiti i sa nižim modulom kupatila
 - b) Utvrđeno je da je efikasnost adsorpcije veća ako su polazne koncentracije fenola u tečnom efluentu niže što govori u prilog prethodnom objašnjenju u praksi se ovo može razrešiti ili nižim modulom kupatila ili razblaženjem tečnog efluenta sa čistom vodom
 - c) Pored dužeg kontakta tečnog adsorbensa sa aktivnim ugljem ravnotežna koncentracija fenola u otpadnom efluentu viša je od maksimalno dozvoljenih koncentracija fenola za vode koje se izlivaju u vodotok bilo koje klase i pored dugog vremena kontakta.
7. Ukoliko se promenom modula, granulacije aktivnog uglja ili razblaženja tečnog efluenta ne dobiju znatno bolji rezultati u smislu efikasnosti adsorpcije i skraćivanja vremena trajanja postizanja ravnotežne koncentracije fenola, tada se mora primeniti kaskadni sistem koji će obezbediti optimalno vreme kontakta između adsorbenta i tečnog efluenta u svakoj kaskadi. Kako se na osnovu dobijenih rezultata može zaključiti da efikasnost

adsorpcije raste sa smanjenjem početne koncentracije fenola u otpadnoj vodi, očekuje se da će u svakoj sledećoj kaskadi efikasnost adsorpcije biti veća.

8. Na osnovu izloženog potrebno je do praktične primene izvršiti još neophodnih ispitivanja u cilju
 - a) iznalaženja modula kupatila pri kojem je adsorpcija najefikasnija
 - b) iznalaženja početne koncentracije fenola pri kojem je adsorpcija najefikasnija

Na osnovu sadašnjih i dodatnih ispitivanja može se predložiti idejno rešenje (sa ili bez kaskadnog sistema) Principijelno idejno rešenje bi se sastojalo iz bazena za sakupljanje tečnog efluenta, pumpe za transport efluenta kroz mehanički filter u rezervoar sa adsorbensom. Nakon dostizanja ravnotežne koncentracije niže od MDK, za klasu vodotoka u koji se prečišćeni efluent ispušta, tečni efluent se ispušta zasićeni drveni ugalj zamenjuje novim, a on sagoreva u kotlu za proizvodnju pare.

Ukoliko se želi i rastvoreni kiseonik da dovede u granicu onda bi se od fenola prečišćeni tečni efluent uduvavao barbotажnim sistemom komprimovani vazduh.

9. Do praktične primene ovog rešenja potrebno je da se iznađe pogodna – jednostavna analitička metoda za određivanje fenola na pilani jer bi spektrofotometrijsko određivanje zahtevalo nabavku skupog uređaja – spektrometra, što bi za manji obim pilanske proizvodnje predstavljalo veliki izdatak.

Literatura

1. Stevanović – Janežić T.; Hemija drveta sa hemijskom preradom, Jugoslavija –publik, Beograd 1993
2. Krevelen, V.; Svojstva i himičeskoe stroenie polimerob, „Химија“, Moskva, 1986
3. Смирнов А.Д., Сорбционная очистка воды, Химия, Ленинград, 1982.
4. Kuraica M.M., Obradović B.M., Manojlović D., Ostojić D.R., Purić J. Ozonized water generator based on coaxial dielectric 'barrier' discharge in air, Vacuum, 73 (2004) 705-708.
5. B. Volesky, Biosorption and me, Water Res. 41 (2007) 4017-4029.
6. Кельцев Н.В., Основы адсорбционной техники, Наука, Москва, 1996.
7. Кузнецов, Головин Ю. Г., Головина В.В., Ерменина А.О., Левданский А.В., Получение углеродных адсорбентов из продуктов экстракционной переработки коры лиственницы, Химия растительного сырья, No2 Москва, 2002.
8. Rekalić V., Vitorović O; Analitička ispitivanja u tehnološkoj proizvodnji, TMF, Beograd, 1975
9. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М. Ю., Рудковский А.В., Углеродные адсорбенты из древесных отходов в процессе очистки фенолсодержащих вод, Химия растительного сырья, No2 Москва, 2004.

E

ECOLOGY
EKOLOGIJA



NATURAL PHOSPHATE AND MODIFIED ZEOLITE - NEW ENVIRONMENTAL FRIENDLY FERTILIZER

PRIRODNI FOSFAT I MODIFIKOVAN ZEOLIT -NOVA EKOLOŠKI PRIHVATLJIVA ĐUBRIVA

Mirjana Stojanović¹, Jelena Milojković¹, Mirko Grubišić¹, Dragi Stevanović², Zorica Lopičić¹

¹Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia

² Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Zemun, Serbia

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

² Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija

m.stojanovic@itnms.ac.rs

Abstract

The application of raw phosphates for soil fertilizing is economically cost-effective and environmentally eligible then industrial phosphorous fertilizers, but it is limited on acid soils. To extend their use on all types of soils, and increased solubility of phosphate, we examined a synergistic mixture of phosphate rock -hidroksiapatita (PR) and the nature of modified zeolite (Z). This paper analyzes the performance of modified zeolite with ammonium sulphate and urea as holders of NH_4^+ -ions, which, through exchange of Ca^{2+} ions increase the solubility of PR and concentration phosphorus, necessary for plant nutrition. In order to get natural "environmental friendly" fertilizer on the basis of domestic raw materials, spiked the modified zeolite-, Igroš "Kopaonik with natural phosphate and phosphate concentration, origin "Lisina, Bosilegrad. The degree of phosphorus mobility and pH changes in the kinetic conditions were investigated.

Key words: modified zeolite, phosphate, ammonium ion, phosphorus, natural fertilizers

Izvod

Primena sirovih fosfata kao mineralnih đubriva je ekonomski isplativija i ekološki podobnija od industrijskih fosfornih đubriva, ali sa ograničenom primenom na kiselim zemljištima zbog slabe rastvorljivosti. Da bi se proširilo njihovo korišćenje, na svim tipovima zemljištima, i povećala rastvorljivost fosfata, ispitivana je sinergistička smeša fosfatnih ruda-hidroksiapatita, (FR) i prirodnog modifikovanog zeolita (Z). U radu je ispitivana efikasnost modifikovanog zeolita (Z) sa amonijumsulfatom i ureom kao nosioca NH_4^+ -jona, koji preko razmene Ca^{2+} jona treba da povećaju rastvorljivost FR i koncentraciju lakopristupačnog fosfora, neophodnog za ishranu biljaka. U cilju dobijanja prirodnog "environmental friendly" đubriva na bazi domaćih sirovina spajkovana je modifikovani zeoli-, Igroš "Kopaonik, sa prirodnim fosfatom i koncentratom fosfata, lokaliteta „Lisina“, Bosilegrad. Praćen je stepen fosfomobilazije i promene pH u kinetičkim uslovima.

Ključne reči: modifikovan zeolit, fosfat, amonijum jon, fosfor, prirodna đubriva

Uvod

Prolazak Srbije kroz ekonomske sankcije i tranziciju celokupne privrede, protekle dve decenije, prouzrokovali su ozbiljne probleme u oblasti proizvodnje i upotrebe đubriva, Permanentan pad proizvodnje đubriva, od 2.8 .miliona tona do 1990.god. do 660 hiljada tona danas i orjentisanost na uvoz deficitarnih količina đubriva, visokih cena, u ambijentu pada kupovne moći potrošača, svrstali su Srbiju na samo dno u Evropi po potrošnji mineralnih đubriva. Posledice su smanjenje prinosa gajenih kultura do pedeset posto u odnosu na evropski proseka i opadanje plodnosti i degradacija zemljišnjog resursa.

Analize uvoznih mineralnih đubriva (Rusija, Uzbekistan, Hrvatska, Mađarska, Nemačka, Austrija, Izrael) I domaćih koje se nalaze u prometu u Srbiji, ukazuju na znatno povećan sadržaj radioaktivnog urana (do 160g/t) i nekih štetnih teških metala (hrom, olovo, kadmijum, nikel i stroncijum) što doprinosi degradiranju i kontaminaciji poljoprivrednog zemljišta I proizvodnji zdravstveno nebezbednih proizvoda [1].

Prevazilaženje ovog problema zahteva korenite dugoročne promene u koje se mora uključiti šira društvena zajednica dajući joj nacionalni prioritet, s obzirom da u ukupnom nacionalnom izvozu, poljoprivredni proizvodi učestvuju sa oko 25%. Jedan od načina je i razvoj novog tehnološkog postupka dobijanja mineralnih đubriva na bazi domaćim mineralnih sirovina, što je cilj ispitivanja prezentiranih u ovom radu.

Mogućnost primene sirovih fosfata kao đubriva poznata je još od sredine prošlog veka. Saradnici instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, su pre nekoliko godina, u saradnji sa Poljoprivrednim fakultetom iz Zemuna, ispitivali efekte primene prirodnih fosfata (apatita) ležišta Lisina u poljoprivredi, kao đubriva. Efekti primene apatita (definisano g kvaliteta) praćeni su kroz jednogodišnje poljske vegetacione oglede na kiselim zemljištima, i upoređivani sa efektima primene standardnih veštačkih đubriva. Rezultati su pokazali da fosfor iz mlevenog apatita ima značajni uticaj na povećanje prinosa gajenih kultura (kukuruz, krompir, ječam, pasulj) i sadržaja fiziološki aktivnih formi fosfora kao biljnog hraniva u zemljištu. Kod jako kiselih zemljišta, pseudogleja, lesiviranih gajnjača, (pH ispod 4.5) efekti primene sirovih fosfata su identični sa upotrebljenim vodorastvorljivim fosforinim đubrivima.

Sa stanovišta zaštite životne okoline, nekontrolisana primena industrijskih fosforinih đubriva predstavlja izvesnu opasnost za površinske i podzemne vode, zbog velike rastvorljivosti. Iz tog razloga stvara se potreba za što bolji balans između primene fosfora potrebnog za maksimum prinosa sa ekonomske tačke gledišta i smanjenja ispiranja fosfora sa poljoprivrednih zemljišta u cilju smanjenja rizika od eutrofikacije [2]. Fosfatne rude – hidroksiapatita (FR) stoga dobijaju prednost u odnosu na lako rastvorljiva industrijska fosforna đubriva pošto se sporo rastvaraju u zemljištu [3]. Prema mnogobrojnim istrživanjima u svetu pokazalo se skoro identično delovanje fosfora iz sirovih fosfata sa onim iz superfosfata u slučaju primene na kiselim zemljištima. Sem toga, ovakva đubriva doprinose i poboljšanju izvesnih osobina zemljišta, kao npr. smanjivanju kiselosti, povećanju dostupnosti kalcijuma, popravci fizičkih i vodno-vazdušnih osobina, radi čega predstavljaju i meliorativno sredstvo.

Glavni faktori koji utiču na rastvaranje (FR) u kiselim zemljištima su dostupnost H^+ , vlažnost, uklanjanje Ca i P iz rastvora. Jako vlažna i kisela zemljišta su pogodna za direktnu primenu FR pošto obezbeđuju dovoljno H^+ , imaju malu koncentraciju Ca i P u rastvoru i visok kapacitet fiksacije P. Kapacitet katjonske izmene kiselih zemljišta je nizak, koncentracija Ca u rastvoru zemljišta oko čestica FR brzo raste usporavajući rastvorljivost FR u zemljištu [3]. Rastvaranje FR u kiselim uslovima, može se opisati sledećom jednačinom br. 1. [4] :



Prema ovoj jednačini, rastvaranje FR može biti poboljšano dodatkom protona i/ili uklanjanjem produkata rastvaranja, prvenstveno jona kalcijuma i fosfora [4]. Veliki broj ispitivanja je pokazao da na samu rastvorljivost FR utiču njegove karakteristike i pH-vrednost zemljišta [5].

Dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i uree, zajedno sa FR na kiselim zemljištima povećava rastvaranje FR i lakopristupačane forme fosfora za usvajanje od strane biljaka [6].

Aluminosilikatni mineral, zeolit, je odavno je potvrđen kao izmenjivač jona. Struktura zeolita omogućava površinsku katjonsku izmenu, s'obzirom da je jedan deo atoma četvorovalentnog Si^{4+} , supstituisan atomima trovalentnog Al^{3+} , što rezultira negativnim naelektrisanjem strukture koje se neutrališe prisustvom izmenljivih katjona alkalnih i zemnoalkalnih metala [7,8]. Zasićen, modifikovan, zeolit sa jednovalentnim amonijm (NH_4^+) katjonom, koji ima i nutritivnu vrednost, povećava rastvorljivost rude fosfata (FP). Modifikovan zeolit NH_4^+ jonom utiče na povećanje rastvorljivosti FR preko razmene katjona Ca^{2+} , jednačina br.2. [9].



Na osnovu istraživanja u Svetu u zavisnosti od hemijskih karakteristika zeolita, apatita kao i izvora NH_4^+ jona (urea, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl) ustanovljeni su različiti odnosi 3.5:1 i 7:1 [10], 5:1, 7.5:1, zeolita prema FR [10, 11, 12, 13]. U prethodnim istraživanjima došlo se do zaključka da u sistemu zeolit/FR ukoliko je odnos zeolita prema FR veći, veće je i otpuštanje P, stoga i podržavanje rasta biljaka. Barbarick i sar. (1990.) su pokazali linearno povećanje rasta sirka, sa povećanjem odnosa zeolita prema FR (7.5:1), dok kod suncokreta ova linearna zavisnost u prinosu suve mase nije zabeležena [10].

Predmet istraživanja je razvoj novog proizvoda – kompleksnog prirodnog mineralnog đubriva, nekonvencionalnim postupkom, na bazi domaćih, Lisinskih sirovih fosfata I modifikovanog domaćeg zeolita lokaliteta Igroš-Kopaonik, definisanih fizičko-hemijskih karakteristika, pre svega u pogledu sadržaja aktivnih materija (P,N,K), neophodnih za ishranu biljaka. usklađenih sa nacionalnim Pravilnikom o uslovima za razvrstavanje i utvrđivanje kvaliteta sredstava za ishranu bilja (Sl.gl. 78/09) i važećim dokumentom Evropske Unije (Regulation EC, No. 2003/2003).

Materijal i metode rada

Glavni cilj ovog rada je preliminarno prikazivanje mogućnosti korišćenja novog kontrolisanog i ekološki prihvatljivog đubriva u biljnoj proizvodnji. Kao sirovinu, izvor fosfora korišćen je:

- Prirodni apatit ležišta "Lisina", Bosilegrad, sa 14.43% P_2O_5 i
- koncentrat fosfata (KFR) sa 34,95% P_2O_5 pripremljen postupkom flotacijske koncentracije polaznog uzorka

Prirodni zeolit (zeolit(0)) , modifikovan je sa 2M rastvorom $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (zeolit(1)) i ureom $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (zeolit(2)) u vremenskom trajanju od 24 h. Odnos zeolita prema FR/KFR bio je 3.5:1 i 7:1.

Rezultati istraživanja i diskusija

Predloženo đubrivo kao sistem koristi modifikovani NH_4 -zeolit kako bi se povećala rastvorljivost fosfatne ruda. Ovim mehanizmom oslobodile bi se rastvorljive forme N, P, i Ca za ishranu biljaka. Sistem se zasniva na principu da izmenjivači jona mogu izolovati Ca

otpušten rastvaranjem apatita, što vodi do daljeg rastvaranja apatita. Ovo uklanjanje Ca^{2+} iz rastvora bi omogućilo bolje rastvaranje FR i stoga veće otpuštanje P [9,10,11]. Zeolit smanjuje gubitak lako mobilnog amonijaka iz uree zadržavanjem u svojoj poroznoj strukturi [3].

Stopa oslobađanje azota iz zeolita je usporena na tri načina: (1) pore zeolita u kojima je urea sprečavaju njen gubitak iz zone korenovog sistema, (2) usporavanje konverzije uree od strane enzima iz zemljišta, čime se odlaže formiranje amonijum-jona i (3) usvajanje amonijum-jona na izmenjivim mestima na zeolitu štite ih od bakterija nitrifikatora.

Prilikom ispitivanja pojedinačnog dodavanja N đubriva (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i uree), zeolita i FR na zemljištu, He (1999.) su zaključili da dodaci nisu uticali na kinetičke karakteristike rastvaranja FR. Uticaj NH_4NO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ogleda se u porastu početne brzine i manjem smanjenju srednje brzine rastvaranja FR, tokom naglog ali kratkoročnog efekta zakišeljavanja. Urea i zeolit su sa druge strane smanjili početnu brzinu rastvaranja FR do odgovarajućeg višeg pH i povećali srednju brzinu rastvaranja. Ovo se može pripisati dugotrajnom i postojanom zakišeljavanju od strane uree i sporom ali kontinuiranom uklanjanju Ca od strane zeolita.

U ispitivanjima Pickering i sar. (2001.) utvrđeno je, da modifikovani NH_4 -zeolit u kombinaciji sa FR (reaktivnim i nereaktivnim) doprinosi značajno većoj suvoj masi nego zeolit modifikovan K^+ ili Ca^{2+} u kombinaciji sa FR.

Ogledi u laboratorijskim uslovima su dugotrajni, traju i do 150 dana. Na osnovu svetskih istraživanja u ITNMS-u postavljen je i prati se ogled dobijanja novog đubriva na bazi domaćih navedenih sirovina. U tabeli 1 prikazane su početne vrednosti pH i konduktiviteta sirovina korišćenih za istraživanja.

Tabela 1. Početne vrednosti pH i konduktiviteta (EC) sirovina

sirovina	pH	konduktivitet (EC) (μS)
zeolit	8,04	$51,38 \cdot 10^3$
apatit	8,5	139,7
koncentrat	8,56	175,7
urea i zeolit	8,08	374,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i zeolit	6,68	$51,28 \cdot 10^3$

U tabeli 2 prikazani su rezultati praćenje efekata azotnih đubriva ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), kojima je modifikovan zeolit, na rastvaranje i izmenjivost fosfora poreklom iz prirodnog fosfata i koncentrata fosfora (FR i KFR), 15 dana od trenutka kontakta. U toku su detaljna i proširena istraživanja koja će trajati 90 dana. Stoga, dole navedeni rezultati predstavljaju preliminarne rezultate i kao takve ih objavljujemo. Tabela 2. Promene pH i EC u sistemu zeolit-/ apatit (FR) ili koncentrat apatita (KFR) pod uticajem amonijum jona, nakon 15 dana.

Tabela 2. Promene pH i EC u sistemu zeolit - apatit (FR) ili koncentrat apatita (KFR) pod uticajem amonijum jona, nakon 15 dana

br.	sistem zeolit - apatit	Odnos Z/FR ili KFR	pH	EC (μ S)
1	Kontrola 1 Zeolit (0): FR	3.5 : 1	7,91	$703,5 \cdot 10^3$
2	Zeolit (1) : FR		6,32	$36,39 \cdot 10^3$
3	Zeolit (1) 7 : FR	7:1	6,17	$39,14 \cdot 10^3$
4	Kontrola 2 Zeolit (0) : FR		7,97	449,6
5	Ogled Zeolit (2) : FR	3.5 : 1	8,29	313,6
6	Ogled Zeolit (2) : FR	7:1	8,39	298,3
7	Kontrola 1 Zeolit (0) : KFR	3.5 : 1	8,52	230,3
8	Ogled Zeolit (1) : KFR		8,52	230,3
9	Ogled Zeolit (1) : KFR	7:1	6,63	$40,24 \cdot 10^3$
10	Kontrola 2 Zeolit (0) : KFR		7,76	884,4
11	Ogled Zeolit (2) : KFR	3.5 : 1	8,2	399,9
12	Ogled Zeolit (2) : KFR	7:1	8,12	687,8

Preliminarni rezultati su u skladu istraživanjima izvedenim u svetu koji ukazuju proporcionalnu promenu udelom u sistemu i to da zeolit modifikovan amonijum sulfatom Z(1) smanjuje pH vrednost dok zeolit modifikovan ureoom Z(2) povećava pH vrednost.

Zaključak

Preliminarna ispitivanja prikazana u ovom radu imaju za cilj dobijanje novog i ekološki prihvatljivog, prirodnog, NP-đubriva proizvedenog od domaćih mineralnih sirovina. Ovakva đubriva imala bi daleko nižu cenu od konvencionalnih-mineralnih đubriva. Očekivani efekti ovakvih mineralnih đubriva su:

- ekonomska prihvatljivost,
- smanjenje mogućnosti ispiranja hranljivih elemenata,
- služi kao sredstvo za melioraciju i korekciju zemljišta,
- donor brojnih mikro elemenata,
- ekološki prihvatljivije đubrivo od industrijskih.

U daljem istraživačko razvojnom postupku definišće se optimalni tehnološki parametri dobijanja novog proizvoda kompleksnog prirodnog mineralnog đubriva, nekonvencionalnim postupkom. Ciljne karakteristike novog „zelenog„ proizvoda treba da budu u funkciji održivog upravljanja zemljišnim resursom sa stanovišta podizanju sadržaja aktivnih materija potrebnih za pravilan razvoj biljaka i korekcije parametara plodnosti zemljišta (pH, ukupan azot, lako pristupačni fosfor, kalijum i kalcijum karbonat) sa svrhom unapređenja i dobijanja stabilne biljne ekološki bezbedne hrane, što sve zbirno predstavlja prioritet prema Strategiji nacionalnog razvoja poljoprivrede RS i nacionalnoj strategiji privremenog razvoja do 2012.god.

Zahvalnica

Istraživanja u ovom radu deo su istraživanja projekta TR 31003 „Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane“ koje finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj, Republike Srbije.

Literatura

- [1] Stevanović D., Kresojević M., Stojanović M., Grubišić M. Stanje proizvodnje i problemi primene mineralnih đubriva u Srbiji, XXXIII Savetovanje Agronoma, veterinara i tehnologa, Beograd, 2009, 169-177.
- [2] Nolla M. R., Szatkowskia A. E., Magee E. A. Phosphorus fractionation in soil and sediments along a continuum from agricultural fields to nearshore lake sediments: Potential ecological impacts. *Journal of Great Lakes Research*. 2009, 35 (1), 56-63
- [3] He Z.L., Baligar V.C., Martens D.C., Ritchey K.D., Elrashidi M. Effect of byproduct, nitrogen fertilizer, and zeolite on phosphate rock dissolution and extractable phosphorus in acid soil. *Plant and Soil*. 1999, 208, 199–207.
- [4] Khasawneh F.E., Doll E.C. The use of phosphate rock for direct application to soils. *Advances in Agronomy*. 1978, 30, 159-206.
- [5] Hinsinger P., Gilkes R.J. Dissolution of phosphate rock in the rhizosphere of five plant species grown in an acid P-fixing mineral substrate. *Geoderma* .1997,75: 231-249
- [6] Chien S. H. Dissolution of phosphate rock in acid soils as influenced by nitrogen and potassium fertilizers. *Soil Science*. 1979, 127, 371–376.
- [7] Matijašević S., Daković A., Stojanović M. Alumosilikatni materijali kao adsorbenti uranil-jona. *Kontaminacija zemljišta Srbije radionukleidima i mogućnost njihove remedijacije*. Stojanović M., 2006, 243-273. Beograd, Srbija: ITNMS
- [8] Stojanović M., Milojković J., Grubišić M., Ileš D. Primena alumosilikatnih mineralnih sirovina za remedijaciju zemljišta kontaminiranih uranom. *I međunarodni kongres „Inženjerstvo, materijali i menadžment u procesnoj industriji“*, Jahorina, Republika Srpska. 2009, 523-526.
- [9] Allen E. R., Hossner L. R., Ming D. W. Henninger. Solubility and cation exchange in phosphate rock and saturated clinoptilolite mixtures. *Soil Science Society of America Journal*. 1993, 57, 1368–1374.
- [10] Pickering H. W., Menzies N. W., Hunter M. N. Zeolite/rock phosphate—a novel slow release phosphorus fertiliser for potted plant production. *Scientia Horticulturae*. 2002, 94, 333–343
- [11] Lai T.M., Eberl D.D. Controlled and renewable release of phosphorus in soils from mixtures of phosphate rock and NH₄ exchanged clinoptilolite. *Zeolites*. 1986,6, 129–132.

- [12] Eberl D.D., Barbarick K.A., Lai T.M. Influence of NH_4 -exchanged clinoptilolite on nutrient concentrations in sorgum-sudangrass. *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use. International Committee on Natural Zeolites*, Ming D.W., Mumpton F.A. (ed.), Brockport, New York, USA .1995, pp 532–551.
- [13] Barbarick K., Lai T., Eberl D. Exchange fertilizer (phosphate rock plus ammonium-zeolite) effects on sorghum-sudangrass. *Soil Science Society of America Journal*. 1990,54, 911–916.



RELIABILITY OF ALOGITM FOR THE TRAFFIC NOISE EVALUATION

POUZDANOST ALGORITMA ZA OCJENU NIVOA SAOBRAĆAJNE BUKE

Aleksandar Nikolić¹

¹ D.O.O. MONTINSPEKT, Podgorica, Crna Gora

Abstract

Traffic noise is common nuisance that affect people. Engineering community discovered procedures for measuring, assessments and noise controlling, with aim to eliminate negative noise effects on people quality of life. Sometimes, it is not possible to perform procedure for noise measurement on calculated or receiving position. Then we use modeling method (algorithm) which secures reliable results with possible deviation around 3dB. We tested reliability of algorithm for traffic noise prediction in the case of noise assessment in business premises in Boulevard George Washington - Podgorica city. Difference between measurement results and results calculated buy algorithm was 2,9dB. Experiment showed that algorithm for noise prediction is reliable.

Izvod

Buka spada u red najopasnijih zagađivača životne sredine. Inženjerska i naučna zajednica sakupila je značajna saznanja koja se odnose na izvore buke, njenu ekspanziju, negativne efekte koje stvara na životnu sredinu, ali i sredstva i načine kako da se ta buka smanji i kontroliše. U situacijama kada nije moguće izvršiti mjerenje buke na mjestu proračunske tačke ili prijemnika, nivo buke možemo izračunati primjenom modela odnosno algoritama izračunavanja definisanih standardima. Algoritmi su empirijske prirode i bazirani su na osnovnim pravilima fizike. Rezultati koji se dobijaju primjenom algoritama treba da daju preciznost koja je u granicama od 3 dB. Da li se preciznost dobijenih rezultata kreće u navedenom opsegu provjereno je na konkretnom primjeru anailze uticaja saobraćajne buke na stambeno-poslovni objekat u Bulevaru Džordža Vašingtona u Podgorici. Primjenom algoritama za proračunavanje nivoa buke u prijemnoj tački na sedmom spratu stambeno poslovne zgrade, dobijena je vrijednost ekvivalentne buke za 0,8dB veća od ekvivalentne vrijednosti buke u referentnoj tački u prizemlju objekta. Neposrednim mjerenjem nivoa buke na označenoj prijemnoj tački dobijena vrijednost je imala odstupanje od 2,1dB , dok je razlika u nivou buke u referntnoj tački i prijemnoj tački iznosila 2,9 dB. Rezultati sprovedenog eksperimenta navode na zaključak da je metoda izračunavanja nivoa buke primjenom algoritma u konkretnom primjeru dovoljno pouzdana, tj. dobijeno odstupanje se kreće u opsegu od 3dB.

Uvod

Buka je ozbiljan zagađivač životne sredine, ali za razliku od ostalih zagađivača postoji tehnologija i mehanizmi za njeno kontrolisanje. Posledica brzog tehnološkog napretka je nagli porast buke u životnoj sredini, koji za posledicu ima stagnaciju, a negdje i značajan pad kvaliteta života građana. Prisustvo saobraćajne buke je posebno izraženo u gradskim centrima kao i poslovnim zonama koje se nalaze neposredno uz gradske saobraćajnice. U situacijama kada nije moguće izvršiti mjerenje buke na mjestu proračunske tačke ili prijemnika, nivo buke može se izračunati primjenom modela odnosno algoritama izračunavanja definisanih međunarodnim ili nacionalnim standardima. Da li je primjena modela za ocjenu nivoa buke pouzdan metod, provjereno je na konkretnom primjeru ocjene buke drumskog saobraćaja na poslovni objekat smješten u Bulevaru Džordža Vašingtona u Podgorici.

Eksperimentalni dio

Kako je poslovna zgrada kompanije "Telenor" D.O.O.-Podgorica smještena u poslovno-stambenoj zoni grada sa veoma frekventnim drumskim saobraćajem, uz evidentno prisustvo ostalih izvora komunalne buke, izabrana je kao mjesto izvođenje eksperimenta. Poslovna zgrada graniči se Bulevarom Džordža Vašingtona sa zapadne strane, sedamdeset metara je udaljena od Bulevara Revolucije (južna strana). Sa sjeverne i istočne strane, poslovna zgrada, kao dio stambeno-poslovnog kompleksa graniči sa Rimskim Trgom i Bulevarom Svetog Petra Cetinjskog. Obzirom da je zapadna strana poslovne zgrade direktno izložena buci koja dolazi iz pravca Bulevara Džordža Vašingtona za izvođenje ekperimenta određene su dvije pozicije. Mjerno mjesto Pozicija1 se nalazi ispred službenog ulaza u poslovnu zgradu, na rastojanju od 1m u odnosu na fasadu objekta. Mjerno mjesto Pozicija2 se nalazi na VII spratu poslovne zgrade, tačnije na terasi objekta, i udaljena je 1m od fasade.

Buka je mjerena modularnim preciznim analizatorom Brüel&Kjaer model 2250 koji zadovoljava propisani standard IEC60804. Podešeni frekventni opseg od 6,3 Hz do 20 kHz odgovara frekvencijskom opsegu za tercnu analizu buke. Setovana je A težinska kriva za frekvencijsku ponderaciju sa brzim vremenom odziva od 0.125s. Dinamički opseg instrumenta za tonski signal na frekfenciji od 1 kHz podešen za maksimalanu vrijednost od 140 dB. Prije i nakon izvršenog mjerenja uređaj se kalibrisao uz pomoć kalibratora zvuka, model Brüel&Kjaer 4230, koji proizvodi nivo buke od 94 dB na frekvenciji od 1000 Hz, sa tačnošću od ± 0.25 dB. Tokom mjerenja upotrebljavan je „free-field“ mikrofoni veličine 0,5 inča, radnog opsega od 2,6 Hz do 20 KHz. Tokom mjerenja vremenske prilike bile su dobre (oblačno i tiho vrijeme). Pri izboru intervala mjerenja poštovano je uputstvo iz člana 6. Pravilnika [5]. Po ovom Pravilniku buka promjenjivog nivoa mjeri se u tri intervala u toku dana (06-22h) i dva intervala u toku noći (22h-06h). Obzirom da je radno vrijeme u poslovnom objektu organizovano tokom dnevnog perioda, to su mjerenja izvršena u tri intervala :

- Prvi interval mjerenja od 08:00h do 08:30h;
- Drugi interval mjerenja od 15:00h do 15:30h;
- Treći interval mjerenja od 21:00h do 21:30h.

Pri izboru mjernih intervala vodilo se činjenicom da je uticaj saobraćajne buke najintenzivniji u vremenu saobraćajnih "špiceva", koji su obuhvaćeni intervalima mjerenja od 08:30h do 08:30h kao i 15h do 15:30h.

Rezultati i diskusija

Mjerenje sprovedeno u tri dnevna termina u trajanju od po trideset minuta na Poziciji 1 dalo je rezultate koji prelaze graničnu vrijednost ekvivalentnog nivoa buke za stambeno poslovnu zonu u dnevnom terminu od 65dB. Kako cilj rada nije ocjena buke na pomenutom mjernom mjestu ovaj podatak nije bitan ali ide u prilog činjenici da su objekti uz saobraćajnice izloženi povećanoj buci. Prikaz rezultat mjerenja za Poziciju 1 i Poziciju 2 dati su u Tabeli 1.

Tabela 1 – Imjereni ekvivalentni nivoi buke

		POZ. 1	POZ.2
		$L_{eq}[dB]$	$L_{eq}[dB]$
Termin 1	08:00-08:30h	69.2	70,3
Termin2	15:00-15:30h	70.1	72,2
Termin 3	21:00-21:30h	69.9	71,8

Srednja vrijednost ekvivalentne buke za mjerno mjesto Pozicija1 iznosi: $L_{eqsr}=69.3dB$

Srednja vrijednost ekvivalentne buke za mjerno mjesto Pozicija2 iznosi: $L_{eqsr}=71.4dB$

Po modelu za prognozu buke drumskog saobraćaja, mjerodavni nivo buke saobraćaja se izračunava po sledećoj formuli:

$$L_m = L_o + C_d + C_G + C_z + C_R \dots\dots\dots(1.1)$$

L_m – mjerodavni nivo saobraćajne buke. U našem slučaju L_m predstavlja srednja vrijednost izmjerene ekvivalentne buke na Poziciji 1 odnosno:

$$L_{eqsr}=69.3dB = L_{m,poz1}$$

L_o – predstavlja ekvivalentni nivo buke koju stvara saobraćaj u Bulevaru Džordža Vašingtona

C_D – korekcija za uticaj divergencije talasa i apsorpcije vazduha

$$C_D = 15.8 - 10 \log S - 0.0142 \cdot S^{0.9} \dots\dots (1.2)$$

gdje je S – najkraće rastojanje imisione do emisione tačke; Za Poziciju 1 iznosi: $S=12m$

Dakle :

$$C_D = 15.8 - 10 \log 12 - 0.0142 \cdot 12^{0.9} = 4.87dB$$

C_G – korekcija za uticaj absorpcije terena, izračunava se po formuli:

$$C_G = -4.8 \cdot 10^{(-1/2.3) \cdot [(h_m/s) \cdot (8.5 + 100/s)]^{1.2}} \dots (1.3)$$

gdje je:

$$h_m = 0.5 \cdot (H_s + H_p);$$

H_s - visina izvora buke u odnosu na tlo ; $H_s=0.5m$

H_p - visina prijemne tacke iznad tla;

$H_p=1.2\text{m}$ za mjerno mjesto Pozicija1

$h_m=0.5\cdot(H_s+H_p)=0.5\cdot(0.5+0.7)=0.6\text{m}$

Vrijednost koeficijenta korekcije za uticaj absorpcije terena iznosi:

$$C_G=-4.8\cdot 10^{(-1/2.3)\cdot[(0.6/12)\cdot(8.5+100/12)]^{1.2}}=-2.15\text{dB}$$

C_Z – korekcija za uticaj zelenila ; $C_Z=0$ – nema zelenih površina

C_R – korekcija za uticaj refleksije izracunava se po formuli :

$$C_R=4h/W$$

gdje je:

h -srednja visina reflektujucih površina(u našem slučaju poslovna zgrada) ; $h=21\text{m}$

W -međusobno rastojanje reflektujućih površina(rastojanje između objekata uz Bulevar);
 $W=31\text{m}$

Korekcija za uticaj refleksije iznosi:

$$C_R=4h/W = 4\cdot 21/31=2.7\text{dB}$$

Izračunate vrijednosti koeficijenta korekcije C_d, C_G, C_Z, C_R uvrstimo u formulu (1.1) :

$$69.3\text{dB}=L_o+4.87\text{dB}-2.15\text{dB}+2.7\text{dB}$$

Odnosno

$$L_o=69.3\text{dB}-4.87\text{dB}+2.15\text{dB}-2.7\text{dB}=63.88\text{dB}$$

Dobijen je referentni nivo saobraćajne buke :

$$L_o=63.88\text{dB}$$

Sada treba odrediti mjerodavni nivo buke za mjerno mjesto Pozicija2 na sedmom spratu poslovne zgrade:

U skladu sa formulom (1.1) je :

$$L_{M-Poz2}=L_o+C_d+C_G+C_Z+C_R$$

gdje su vrijednosti koeficijenata C_Z i C_R ostale iste ($C_Z=0$; $C_R=2.7\text{dB}$)

Koeficijent C_d izračunava se po formuli (1.2)

$$C_D=15.8-10\log S - 0.0142\cdot S^{0.9}$$

gdje je :

$S=23.32\text{m}$ - najkraće rastojanje od izvora (srednja linija saobraćajne trake Bulevara uz poslovnu zgradu) do referentne pozicije na sedmom spratu poslovne zgrade.

$$C_D=1.95\text{dB}$$

Koeficijent C_G izračunava se po formuli (1.3)

$$C_G = -4.8 \cdot 10^{(-1/2.3) \cdot [(h_m/s) \cdot (8.5+100/s)] T.2}$$

gdje je:

$$h_m = 0.5 \cdot (H_s + H_p);$$

H_s - visina izvora buke u odnosu na tlo ; $H_s=0.5m$

H_p - visina prijemne tačke iznad tla; $H_p=20,6m$ za mjerno mjesto Pozicija 2

$$h_m = 0.5 \cdot (H_s + H_p) = 0.5 \cdot (0.5 + 20,6) = 10.55m$$

Uvrsti li se dobijena vrijednost za h_m u formulu 1.3 ima se da je:

$$C_G = -4.8 \cdot 10^{(-1/2.3) \cdot [(10.55/23.32) \cdot (8.5+100/23.32)] 1.2}$$

Nakon računanja dobija se :

$$C_G = -0.013dB$$

Kada su poznati svi koeficijenti koji utiču na atenuaciju buke , mjerodavni nivo se izračunava:

$$L_{M-Poz2} = L_o + C_d + C_G + C_z + C_R = 63.88dB + 1.95dB - 0.013dB + 0 + 2.7dB = 68.51dB$$

Mjerodavni nivo buke za Poziciju2 iznosi:

$$L_{M-Poz2} = 68.51dB$$

Primjenom algoritma za izračunavanje buke saobraćaja na mjernom mjestu Pozicija 2 na VII spratu poslovne zgrade dobijena je vrijednost ekvivalentne buke od $L_{eq}=68,51dB$

Primjenom metode algoritma, ukoliko su primjenjeni svi parametri za optimizaciju, dobijaju se rezultati kod kojih se preciznost kreće u granicama od 3dB. U našem konkretnom slučaju dobijeni su rezultati koji govore da je primjenom metode algoritma dobijena vrijednost ekvivalente buke $L_{eq}=68,51dB$ koja je za 2,9dB niža od stvarno izmjerene srednje vrijednosti ekvivalentne buke ($L_{eqsr}=71.4dB$) za mjerno mjesto Pozicija 2. Dakle dobijeno odstupanje od 2,9dB u potpunosti se uklapa u predviđeno odstupanje od 3dB. Rezultati sprovedenog eksperimenta pokazuju da se metoda proračuna ekvivalentne buke putem modeliranja odgovarajućim algoritmom može smatrati pouzdanom i vrlo efikasno koristiti u situacijama kada nije moguće izvršiti mjerenje na željenom mjestu.

Literatura

- [1] Gruden D., *Traffic and Environment*, Springer, 2001
- [2] J.R. Hassall, K.Zaveri, M.Phil: *Acoustic Noise measurements*, Bruel&Kjaer, 1979
- [3] K.B.Ginn: *Architectural Acoustic*, Bruel&Kjaer, 1978
- [4] M.Prašćević, D. Cvetković , *Buka u životnoj sredini*, Fakultet zaštite na radu, Niš, 2005
- [5] *Pravilnik o metodama i instrumentima mjerenja buke i uslovima koje moraju da ispunjavaju organizacije za mjerenje buke*, Službeni list RCG, br.37/03



ASSESSMENT OF ECO-CHEMICAL STATUS OF THE KORBEVAČKA RIVER RELATED TO PHYSICO-CHEMICAL AND CHEMICAL PARAMETERS

PROCENA EKO-HEMIJSKOG STATUSA KORBEVAČKE REKE U FUNKCIJI FIZIČKO-HEMIJSKIH I HEMIJSKIH PARAMETARA

Ljiljana Đorđević¹, Milena Popović¹

¹College of Applied Studies, Vranje, Serbia

¹Visoka škola primenjenih strukovnih studija, Vranje, Srbija

e-mail: bonde@ptt.rs

Abstract

The Korbevačka River (south-eastern Serbia) is a main recipient of all kinds of pollutants from the Pb-Zn mine "Grot". The monitoring comprised complete physico-chemical analysis of river water including heavy metals. Parallel to these investigations the chemical analysis of river sediments has been performed.

According to the standard values for physical and chemical parameters specified by the Council Directive 75/440/EEC that are required of surface waters intended for the abstraction of drinking water in Member States, the water in the upper part of the Korbevačka River basin, belongs to category A3, mainly because of the elevated concentration of Cu and Pb and value of COD. The analysis of river sediments also showed that the concentration of the Cu, Pb, Cd and Zn are over the values given by the Interim fresh water sediment quality guidelines ISQG - Canadian sediment quality guidelines.

The correlation of the obtained results has proven the connection between the contaminated sediments and polluted water. Although the concentrations of heavy metals in sediments were quite high, due to neutral or slightly alkaline conditions in river water, the solubility of the mentioned heavy metals was partly prevented.

Keywords: eko-chemical status, Korbevačka River, river water, sediment, heavy metals.

Izvod

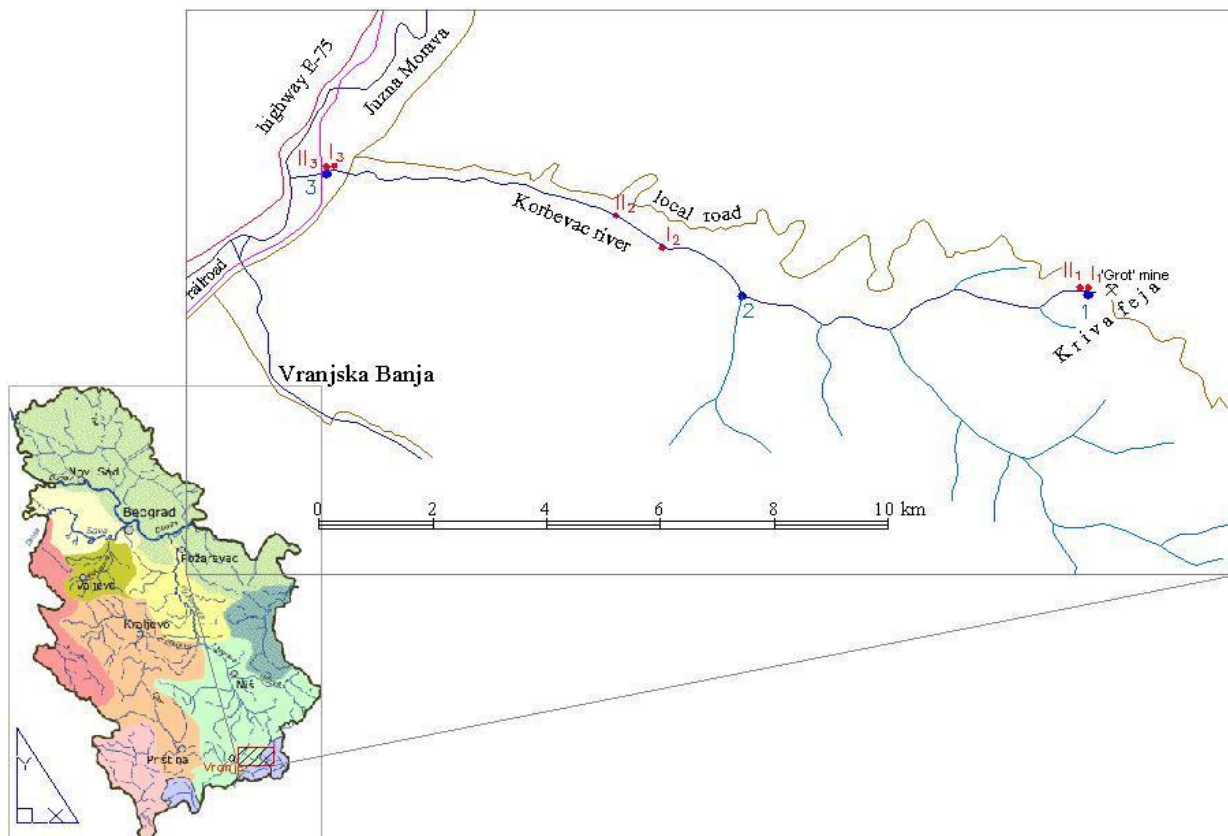
Korbevačka reka (jugo-istočna Srbija) je glavni recipijent otpadnih voda jalovišta i samog rudnika Pb-Zn "Grot". Istraživanje obuhvata kompletnu fizičko-hemijsku analizu rečne vode i teške metale. Istovremeno sa ovim ispitivanjima urađena je i hemijska analiza sedimenta reke.

Prema standardnim vrednostima fizičkih i hemijskih parametara utvrđenih od strane Council Directive 75/440/EEC kao zahtevi površinskih voda koje su namenjene kao apstrakcija vode za piće u Državama Članicama, voda u gornjem delu toka Korbevačke reke, pripada kategoriji A3, uglavnom zbog povećanih koncentracija Cu i Zn i vrednosti HPK. Analiza sedimenta reke takođe pokazuje da su koncentracije Cu, Pb, Cd i Zn iznad vrednosti dozvoljenih prema Smernicama o privremenom kvalitetu sedimenta sveže vode ISQG – Kanadske smernice o kvalitetu sedimenta.

Korelacijom dobijenih rezultata uočena je povezanost između kontaminiranog sedimenta i zagađene vode. Takođe, koncentracije teških metala u sedimentu su prilično visoke, ali zbog neutralne ili slabo bazne sredine vode reke, rastvorljivost pomenutih metala je delimično sprečena. Ključne reči: eko-hemijski status, Korbevačka reka, rečna voda, sediment, teški metali.

Uvod

Korbevačka reka je desna pritoka Južne Morave u području Vranjske kotline u jugoistočnom delu Srbije, površine sliva 76,72 km² (Slika 1.). Gornjim i srednjim tokom protiče kroz brdovito-planinski, a donjim kroz ravničarski teren (poljoprivredno zemljište), zbog čega su amplitude vode veoma visoke, a nanosi suspendovanog materijala veliki, 107 410 m³/godišnje [1].



Slika 1. Lokacije uzorkovanja vode i sedimenta

Od tri potencijalna izvora zagađenja Korbevačke reke: zagađenje poreklom sa poljoprivrednog zemljišta, komunalne otpadne vode i industrijske otpadne vode iz Pb–Zn rudnika “Grot”, poslednji je identifikovan kao najvažniji. Teški metali se smatraju veoma opasnim zagađujućim supstancama, zbog svoje toksičnosti, neuništivosti u uslovima koji vladaju u životnoj sredini i biogeochemijskog kruženja. U ekološki očuvanim rečnim ekosistemima, metali uglavnom potiču iz sedimenata. Teški metali se u sedimentu mogu javiti u različitim geohemijskim formama, koje mogu imati različito hemijsko ponašanje, mobilnost i biološku toksičnost [2]. Zbog toga je procena eko–hemijskog statusa Korbevačke reke urađena ispitivanjem fizičko–hemijskog sastava vode reke i hemijskog sastava sedimenta.

U uzorcima vode Korbevačke reke određeni su sledeći fizičko–hemijski parametri: temperatura, pH-vrednost, elektrolitička provodljivost (20°C), suvi ostatak (105°C), potrošnja KMnO₄, HPK, BPK, rastvoreni kiseonik, sadržaj amonijaka i fenola, sadržaja anjona (nitriti, nitrati, hloridi, sulfati, vodonik–sulfid, fluoridi, cijanidi, rastvorni ortofosfati), sadržaj gvožđa i teških metala (hrom, nikal, bakar, cink, olovo, živa, kadmijum, arsen i barijum), deterdženti, ukupna ulja i

masti. U uzorcima sedimenta, određen je ukupni sadržaj i sadržaj lako pristupačnih metala u cilju procene njihove mobilnosti, biodostupnosti i eventualne toksičnosti.

Eko-hemijski status Korbevačke reke do sada nije sistematski ispitivan te su rezultati ovog istraživanja značajni sa aspekta zaštite životne sredine i proizvodnje zdrave hrane u ovom regionu. Dobijeni rezultati mogu da posluže kao osnova za dalji nastavak istraživanja i praćenja promena u ovom akvatičnom sistemu.

Materijali i metode

Uzorci vode i sedimenta Korbevačke reke uzorkovani su sa tri pažljivo odabrane lokacije duž toka reke, Slika 1. Lokacije uzorkovanja su: jalovište rudnika "Grot", gornji tok (1); ušće Seleškog potoka u Korbevačku reku, srednji tok (2) i mesto uliva Korbevačke reke u Južnu Moravu, donji tok (3). Uzorkovanje je obavljeno kvartalno u periodu od 2003. godine do 2009. godine.

Uzorkovanje vode vršeno je u skladu sa EPA [3], APHA [4] i ISO standardima [5]. Na mestu uzorkovanja merene su temperatura (3.060.30 JUS H. Z. 1 106:1970) i pH (ISO 10523:1994). Elektrolitička provodljivost (ISO 7888:1985), suvi ostatak na 105 °C (EPA Metoda 160.1), potrošnja KMnO_4 (ISO 8467:1993), HPK (ISO 6060:1994), BPK_5 (ISO 5815:1994) i rastvorni kiseonik (ISO 5813:1994) su određeni takođe. Amonijum jon i anjoni su, takođe, određeni standardnim analitičkim metodama (AWWA 4500), kao i fenoli (JUS ISO 6439:1997), deterdženti (ISO 7875-1:1984) i sadržaj mineralnih ulja (ISO TR 11046:1994), dok su teški metali određeni atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS) (AWWA 3111(A-C)) i hidridnom tehnikom (AAHT) (JUS ISO 11969:2000).

Uzorci rečnog sedimenta (kompoziti) su uzorkovani na mestima na kojima je uzorkovana i voda. Uzorci I_1 i II_1 uzeti su u neposrednoj blizini mesta uzorkovanja vode sa lokacije 1; I_3 i II_3 uzeti su u neposrednoj blizini mesta uzorkovanja vode sa lokacije 3. Uzorci sedimenta, I_2 i II_2 , su uzorkovani iz mirog dela toka reke i prate uzorak vode sa lokacije 2.

Nakon uzorkovanja, uzorci sedimenta su, u laboratoriji, osušeni, usitnjeni, prosejani (<2 mm) i pripremljeni za analizu. Za analizu metala sedimenta korišćena je metoda ekstrakcije u dva stupnja:

(1) ekstrakcija 5 g uzorka sedimenta sa 100 ml 0,1M HCl u toku 1h na 25°C, da bi se izolovali izmenjivi teški metali i

(2) ekstrakcija 5 g uzorka sedimenta digestijom sa 20 ml konc. HNO_3 u toku 2h; nakon čega se dodaje 3 ml 30% H_2O_2 i uzorak zagreva (80°C) u toku 30 minuta, da bi se izolovali ukupni metali.

Posle ekstrakcije, ekstrat je proceden kroz Whatman No.40 filter papir i odvojen od sedimenta. Koncentracija metala određena je atomskim apsorpcionim spektrofotometrom (AAS) (Perkin Elmer 1100 B). Elementarnom analizom određen je sadržaj pepela (Elemental Analyser Vario III).

Rezultati

Rudnik i Flotacija "Grot" su počeli sa radom 1974. godine i do sada je otkopano i prerađeno 4 600 000 t Pb-Zn rude sa prosečnim sadržajem Pb - 4,34%, Zn - 4,45%, Cu - 0,15%, Cd - 0,032% i Ag -17,7 g/t. Hemijska analiza reprezentativnog uzorka rude iz rudnog ležišta pokazala je da se ruda sastoji od kvarca i Al_2O_3 , oko 62%; sulfidnih minerala, oko 17%; oksida gvožđa, oko 11%;

karbonatnih minerala, oko 10%. Od sulfidnih minerala najzastupljeniji su: sfalerit (7%), pirit (5%), galent (4%) i sulfidi Cu, As, Sb, Cr i drugih metala (1%) [6].

Jalovina i otpadne vode poreklom iz rudnika, bogate teškim metalima, predstavljaju jedan od najvećih i najvažnijih potencijalnih zagađivača životne sredine [7, 8]. Generalno, zemljište i vode u oblasti rudnika pokazuju veliki sadržaj toksičnih metala kao na primer: As, Pb, Cd itd. [9], zbog čega je ispitivanje eko-hemijskog statusa Korbevačke reke od velike važnosti za jugoistočni deo Srbije.

Water

Rezultati određivanja fizičko-hemijskih parametara uzoraka vode Korbevačke reke dobijeni in situ i u laboratoriji su brojni zbog čega je odlučeno da se samo relevantni rezultati prezentuju u ovom radu i to minimalna i maksimalna vrednost i vrednost medijane za dobijeni set određivanih parametara (Tabela 1).

Iako su vrednosti aritmetičke i geometrijske sredine, mediane i standardne devijacije statistički parametri koji se koriste u slučaju velikog broja merenja, za dobijeni set merenja vrednosti medijane su jedino prihvatljivi sa statističke tačke gledišta [10]. Vrednost aritmetičke sredine i standardna devijacija su statistički parametri, relevantni samo za analitički set merenja sa normalnom (Gaussian) raspodelom. Pošto dobijeni rezultati istraživanja fizičko-hemijskih parametara u uzorcima vode Korbevačke reke nemaju normalnu raspodelu, vrednost medijane je jedini statistički parametar koji preostaje i daje podatak o prosečnoj koncentraciji, za dati set merenja.

U Tabeli 2, prikazani su rezultati sadržaja anjona a u Tabeli 3 sadržaj katjona.

Tabela 1. Fizičko-hemijski parametri u uzorcima vode Korbevačke reke

Parametri Vrednosti	pH	El. provodljivost (μScm^{-1})	Ukupne rastvorne soli (mg/L)	Potrošnja KMnO ₄ (mg/L)	HPK (mgO ₂ /L)	BPK ₅ (mgO ₂ /L)	O ₂ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)
<i>Korbevačka reka, gornji deo toka – mesto uzorkovanja br 1.</i>								
min	6,8	158	104	3,72	8,80	0,80	7,95	<DL
max	7,7	997	727	44,60	528	20	13,09	2,18
median	7,2	603	400	16,21	35,2	5,90	10,40	1,200
<i>Korbevačka reka, srednji deo toka – mesto uzorkovanja br 2.</i>								
min	7,1	79	102	5,89	8,80	1,00	10,41	<DL
max	7,4	250	208	14,57	52,8	13,8	13,21	0,45
median	7,3	156	132	10,74	17,6	3,36	12,1	0,025
<i>Korbevačka reka, donji deo toka – mesto uzorkovanja br 3.</i>								
min	7,2	25	75	5,27	17,60	1,04	10,12	<DL
max	7,6	292	866	17,57	35,2	5,6	13,36	0,45
median	7,35	138,5	117	10,76	28	3,865	12,43	0,025
<i>Council Directive 75/440/EEC concerning the quality required of surface water, for A2</i>								
	5,5–9	1000			<30	<5		1,0

Tabela 2. Sadržaj anjona u uzorcima vode Korbevačke reke

Parametri Vrednosti	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	S ²⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	CN ⁻ (mg/L)	Rast. ortofosfati (mg/L)	Deterdženti (mg/L)
<i>Korbevačka reka, gornji deo toka – mesto uzorkovanja br 1.</i>									
min	<DL	<DL	4	26,30	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
max	15,10	0,084	18	386	0,087	8	0,259	1,78	0,6
median	3,60	0,016	8,9	74,90	<DL	0,200	<DL	0,15	0,09
<i>Korbevačka reka, srednji deo toka – mesto uzorkovanja br 2.</i>									
min	<DL	<DL	4	23,70	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
max	0,9	<DL	18	71,7	0,025	0,260	0,029	0,22	0,18
median	0,2	<DL	6	36,18	<DL	0,105	<DL	<DL	0,045
<i>Korbevačka reka, donji deo toka – mesto uzorkovanja br 3.</i>									
min	<DL	<DL	4	33,30	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
max	2	0,014	16	106,9	0,025	0,410	0,015	<DL	0,18
median	0,2	<DL	7	43,22	0,0085	0,135	<DL	<DL	0,065
<i>Council Directive 75/440/EEC concerning the quality required of surface water, for A2</i>									
	50		200	150		0,7-1,7	0,05	0,7	0,2

Tabela 3. Sadržaj katjona u uzorcima vode Korbevačke reke

Parametri Vrednosti	Fe (mg/L)	Ukupni Cr (mg/L)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Hg (mg/L)	Cd (mg/L)	As (mg/L)	Ba (mg/L)
<i>Korbevačka reka, gornji deo toka – mesto uzorkovanja br 1.</i>										
min	0,200	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
max	9,594	0,365	0,227	4,97	5,63	0,41	<DL	0,003	<DL	<DL
median	0,580	<DL	<DL	0,070	0,450	0,069	<DL	<DL	<DL	<DL
<i>Korbevačka reka, srednji deo toka – mesto uzorkovanja br 2.</i>										
min	0,290	<DL	<DL	<DL	0,074	0,014	<DL	<DL	<DL	<DL
max	3,906	0,122	0,091	0,257	1,605	0,23	<DL	<DL	<DL	<DL
median	0,5785	<DL	0,0235	0,0145	0,146	0,0635	<DL	<DL	<DL	<DL
<i>Korbevačka reka, donji deo toka – mesto uzorkovanja br 3.</i>										
min	0,111	<DL	<DL	<DL	0,075	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
max	1,662	0,162	0,09	0,15	0,549	0,18	<DL	<DL	<DL	<DL
median	0,4375	<DL	0,0265	0,0125	0,1315	0,0455	<DL	<DL	<DL	<DL
<i>Council Directive 75/440/EEC concerning the quality required of surface water, for A2</i>										
	1	0,05		0,05	1	0,05	0,0005	0,001	0,05	1

Sediment

Sadržaj metala u uzorcima sedimenta Korbevačke reke, dobijeni korišćenjem različitih metoda ekstrakcije, prikazani su u Tabelama 4 i 5.

Tabela 4. Koncentracija metala u uzorcima sedimenta Korbevačke reke (metali su ekstrahovani 0,1M HCl)

Uzorak	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Hg (µg/kg)	Cd (mg/kg)	As (µg/kg)	Ba (mg/kg)
<i>Korbevačka reka, gornji deo toka – mesto uzorkovanja br 1.</i>											
I ₁	6488,3	4136,9	5,0	9,1	681,2	1263,1	3475,5	2,7	4,8	55,6	31,8
II ₁	8504,3	2891,9	14,1	5,5	151,0	775,5	3214,3	8,3	3,5	16,1	<DL
<i>Korbevačka reka, srednji deo toka – mesto uzorkovanja br 2.</i>											
I ₂	1367,9	789,6	1,2	3,9	54,8	371,2	615,3	2,8	1,2	20,6	20,5
II ₂	2699,7	949,8	3,2	4,7	61,2	461,8	658,2	2,7	1,8	22,0	24,3
<i>Korbevačka reka, donji deo toka – mesto uzorkovanja br 3.</i>											
I ₃	3001,0	416,1	4,4	6,2	30,8	314,1	400,1	4,1	1,4	23,9	32,0
II ₃	3452,3	824,5	5,7	3,9	57,9	566,6	710,8	<DL	2,2	25,9	36,5
<i>Interim fresh water sediment quality guidelines, ISQG– Canadian sediment quality guidelines, 2002.</i>											
			37,3		35,7	123,0	35,0	170,0	0,6	5900	

Tabela 5. Koncentracija metala u uzorcima sedimenta Korbevačke reke (metali su ekstrahovani koncentrovanom HNO₃ i 30% H₂O₂)

Uzorak	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Hg (µg/kg)	Cd (mg/kg)	As (µg/kg)	Ba (mg/kg)
<i>Korbevačka reka, gornji deo toka – mesto uzorkovanja br 1.</i>											
I ₁	26070,4	6035,6	25,2	40,4	859,9	3094,5	4340,0	60,0	13,9	238,6	32,3
II ₁	32244,8	5419,8	34,9	25,8	375,9	1894,0	7620,7	35,7	7,9	229,2	28,4
<i>Korbevačka reka, srednji deo toka – mesto uzorkovanja br 2.</i>											
I ₂	8565,6	1187,5	8,5	8,7	60,9	468,4	621,7	4,2	1,7	234,3	33,2
II ₂	11506,1	1396,9	10,7	11,8	85,7	954,3	862,9	1,4	3,9	258,2	24,4
<i>Korbevačka reka, donji deo toka – mesto uzorkovanja br 3.</i>											
I ₃	9449,3	684,3	10,5	10,7	48,9	561,0	596,8	8,0	2,2	230,3	47,7
II ₃	12297,0	1157,1	15,4	13,4	84,9	951,6	719,4	5,5	3,7	229,5	69,9
<i>Interim fresh water sediment quality guidelines, ISQG– Canadian sediment quality guidelines, 2002.</i>											
			37,3		35,7	123,0	35,0	170,0	0,6	5900	

Diskusija i zaključci

Korbevačka reka ima vrednosti pH koje su blizu neutralnim do slabo baznim (7,20 – 7,35, Tabela 1.) i odgovaraju vrednostima pH koje su uobičajne za vode reka. Vrednosti za elektrolitičku provodljivost su u opsegu od 138,5 do 603 µScm⁻¹ (Tabela 1.), i manje su od dozvoljene za rečnu vodu kategorije A2 date od strane Council Directive 75/440/EEC [11]. Rezultati određivanja ukupnih rastvornih soli (od 117 do 400 mg/L, Tabela 1.) pokazuju da je koncentracija ukupnih rastvornih soli najveća na lokaciji uzorkovanja (1) – mesto izvora zagađenja, i namanja na lokaciji uzorkovanja (3). Smanjenje koncentracije ukupnih rastvornih soli duž toka Korbevačke reke je očekivano, kako zbog priliva vode Seleškog potoka, tako i zbog povećavanja udaljenosti od jalovišta rudnika. Prisustvo jona koji mogu da se oksiduju i organske supstance u vodi, uslovljavaju potrošnju kiseonika, pa vrednosti HPK od 17,6 do 35,2 mgO₂/L (Tabela 1.) pokazuju da je voda na jalovištu opterećena supstancom koja može da se oksiduje. Ustanovljeni trend je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za količinu rastvornog kiseonika u vodi (10,40 to 12,43 mg/L, Tabela 1.). Rezultati određivanja potrošnje KMnO₄ se međusobno bitno ne razlikuju (od 10,74 do 16,21 mg/L, Tabela 1.),

kao ni dobijeni rezultati za BPK_5 (od 3,36 do 5,90 mgO_2/L , Tabela 1). Amonijum jon je (od 0,025 do 1,2 mg/L , Tabela 1.) u granicama dozvoljene koncentracije (1,0 mg/L) sa neznatnim odsupanjem i povećanim koncentracijama u pojedinim uzorcima sa lokacije uzorkovanja (1) (2,18 mg/L , Tabela 1.) Zastupljenost anjona u vodi Korbevačke reke je različita (Tabela 2.), sa dominacijom sulfatnog anjona, što je u saglasnosti sa publikovanim rezultatima za rečnu vodu [12]. Međutim, koncentracija sulfata je u nekim uzorcima vode na lokaciji (1) veća od dozvoljene koncentracije i dostiže vrednost od 386 mg/L (Tabela 2.), najverovatnije zbog blizine rudnika i brze oksidacije sulfida u oksidacionoj sredini. S obzirom da se u procesu flotacije upotrebljavaju cijanidi, u uzorcima vode određivan je i cijanidni anjon. Rezultati su pokazali da je koncentracija cijanida u pojedinim uzorcima vode sa lokacije (1) znatno iznad dozvoljene za vode kategorije A2 [11] i dostiže vrednost od 0,259 mg/L (Tabela 2.). Proces prerade olovo-cinkane rude odražava se i preko sadržaja detedženata i ortofosfata, jer je njihova koncentracija povećana (1,78 mg/L za ortofosfate i 0,6 mg/L za deterdžente, Tabela 2.) i veća od dozvoljene (0,7 mg/L za ortofosfate i 0,2 mg/L za deterdžente) u nekim uzorcima vode uzorkovanih sa lokacije (1). Koncentracije ostalih određivanih anjona (Table 2.) su manje od onih koje su propisane za rečne vode kategorije A2 date od strane Council Directive 75/440/EEC [11].

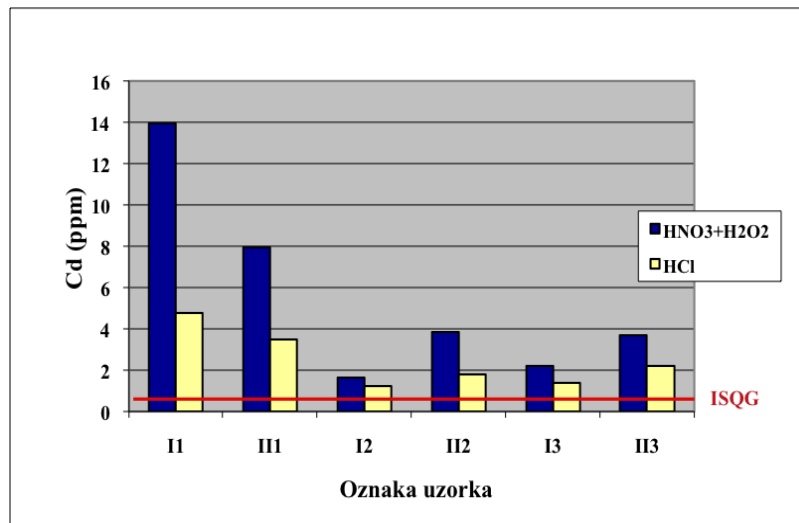
U vodi Korbevačke reke određivani su sledeći metali: Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Hg, Cd, As i Ba (Tabela 3.) i utvrđeno je da koncentracije Hg, As i Ba ne prelaze koncentracije propisane za sadržaj ovih katjona u rečnoj vodi kategorije A2 [11], nezavisno od lokacije i perioda uzorkovanja. Katjoni koji bi mogli da potiču iz flotacionih sredstava ili same rude: Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Cr i Fe nađeni su u vodi i to u koncentracijama koje su za neke metale veće od dozvoljenih. Isti trend, ali u pojedinim uzorcima, pokazuju koncentracije Fe, Cr i Zn. Samo koncentracija Zn na ušću Korbevačke reke u Južnu Moravu pokazuje znatno nižu koncentraciju u odnosu na dozvoljenu od 1,00 mg/L za vodu kategorije A2 [11]. Koncentracija Ni, Cu i Pb se, takođe, smanjuju duž toka reke. Na ušću Korbevačke reke u Južnu Moravu, lokacija (3), u pojedinim uzorcima koncentracije Cu i Pb su veće od dozvoljenih za rečnu vodu kategorija A2 [11]. Redosled zastupljenosti katjona u rečnoj vodi publikovan u izveštaju EPD [15] je: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd}$. Redosled zastupljenosti metala određenih u vodi Korbevačke reke se ne slaže sa izveštajem EPD, najverovatnije zbog antropogenog uticaja rudnika "Grot" na Korbevačku reku.

U Tabeli 4. prikazani su rezultati (srednje vrednosti) određivanja sadržaja metala pri obradi uzoraka (kompozita) 0,1 M HCl. Razaranjem karbonata i bikarbonata iz sedimenta su ekstrahovani lako pristupačni katjoni, od koji su koncentracije Cu, Pb, Zn i Cd povećane u poređenju sa podacima datim za sadržaj istih katjona u Canadian sediment quality guidelines, 2002 [13]. Ovi katjoni potiču iz samog rudnika (rude ili sredstava za flotaciju), jer je koncentracija ovih katjona, osim koncentracije Cd, povećana i u vodi. Smanjivanje njihove koncentracije u sedimentu duž toka reke praćeno je i smanjivanjem koncentracije istih katjona u vodi. Kadmijum se najverovatnije zbog najmanje rastvorljivosti i najbrže vezivao za sediment, zbog čega se u vodi ne nalazi a nalazi se u sedimentu. Hrom u sedimentu potiče najverovatnije iz rude [6], pa se periodično, najverovatnije u periodima intenzivnije prerade rude, hrom pojavljuje i u vodi (Tabela 3.).

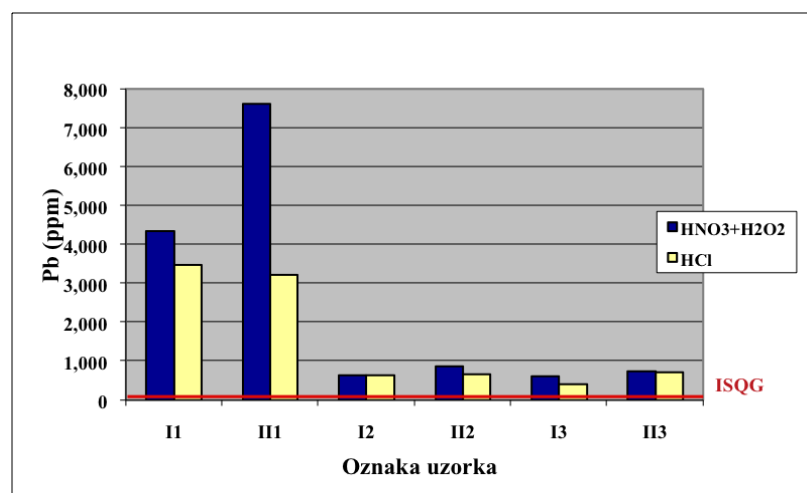
U Tabeli 5. prikazani su rezultati određivanja sadržaja metala u sedimentu (srednje vrednosti za kompozite sedimenta) koji su vezani za kristalne okside Fe i Mn i kompleksirani organskom supstancom [14]. Istovremeno ekstrahovana količina metala predstavlja ukupnu količinu metala u sedimentu. S obzirom da je sadržaj organske supstance (%) mali u uzorcima sedimenta (I_1 - 6.75; II_1 - 8.16; I_2 - 3.41; II_2 - 4.16; I_3 - 2.58; II_3 - 3.67) na osnovu rezultata elementarne analize, najveći deo metala ekstrahovanih koncentrovanom HNO_3 i 30% H_2O_2 vezan je za neorgansku supstancu. Živa i arsen se nalaze u koncentracijama koje su manje od dozvoljenih za rečni sediment, a granična koncentracija za Fe, Mn, Ni i Ba nije propisana Canadian sediment quality guidelines, 2002. [13]. Koncentracije metala čije se poreklo dovodi u vezu sa eksploatacionom rudom iz rudnika "Grot" i

njenim pratećim metalima, nalaze se u koncentracijama koje su znatno veće od dozvoljenih koncentracija za rečni sediment prema pomenutom dokumentu.

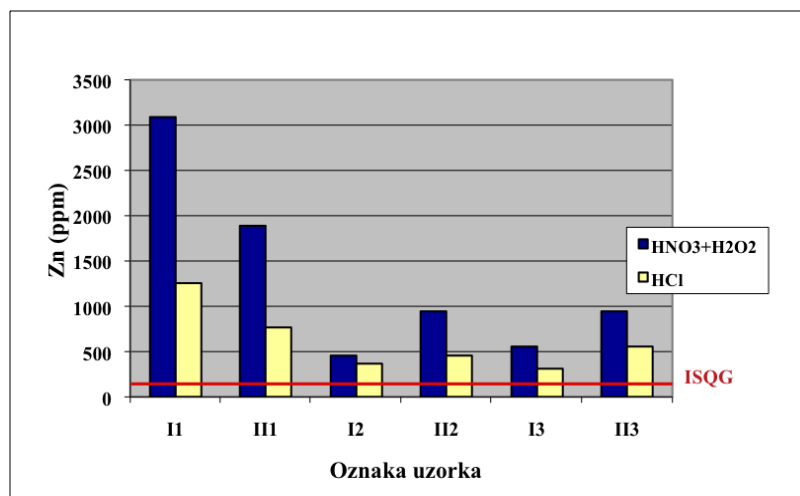
Razmatranjem odnosa koncentracija lako pristupačni prema ukupnim metalima (Slika 2.), za metale čije su koncentracije veće od propisanih za sediment [13] ukazuje da su Pb, Cu, Zn i Cd poreklom iz antropogenih aktivnosti - eksploatacije rudnika. Istovremeno ovaj podatak pokazuje da se pomenuti katjoni nisu ugradili u kristane rešetke minerala sedimenta. Iako su koncentracije metala u sedimentu Korbevačke reke prilično visoke, zbog neutralne i slabo bazne sredine u vodi Korbevačke reke, rastvorljivost pomenutih metala je delimično sprečena [15]. U slučaju da dođe do promene ravnotežni uslovi u akvatičnoj sredini (pH, redoks potencijala u sedimentu, itd.) iz ma kojih razloga, sam sediment može da postane dodatni izvor metala [16-17].



a) Odnos izmenjivi/ukupni metal (%) je:
 I1 – 34,24; II1 – 43,76; I2 – 74,10; II2 – 47,15; I3 – 63,93; II3 – 60,27.

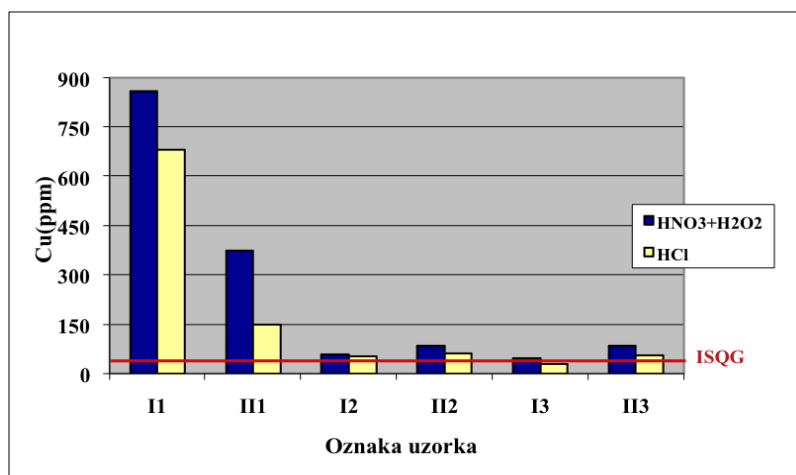


b) Odnos izmenjivi/ukupni metal (%) je:
 I1 – 80,08; II1 – 42,18; I2 – 98,96; II2 – 76,28; I3 – 67,05; II3 – 98,80.



c) Odnos izmenjivi/ukupni metal (%) je:

I1 – 40,82; II1 – 40,95; I2 – 79,25; II2 – 48,39; I3 – 55,99; II3 – 59,54.



d) Odnos izmenjivi/ukupni metal (%) je:

I1 – 79,49; II1 – 40,17; I2 – 89,87; II2 – 71,38; I3 – 62,95; II3 – 68,19.

Slika 2. Koncentracije teških metala a) Cd; b) Pb; c) Zn i d) Cu u sedimentu Korbevačke reke

Reference

- [1] Gavrilović S. *Inženjering o bujičnim tokovima i eroziji*, Časopis "Izgradnja", Beograd, 1972, 105-121
- [2] Salomons W., Foerstner U. *Metals in the Hydrocycle*, Springer, New York, 1984, pp. 350
- [3] EPA *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, 1983, EPA/600/4-79/020
- [4] APHA-AWWA-WEF *Standard Methods for the Examination Water and Wastewater*, 1998, 20th Edition
- [5] ISO 5667-3 *Water quality – Sampling-Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples*, 1995
- [6] Arsenijević M. *Prateći mikroelementi u galenitnim i nekim drugim mineralima Pb-Zn ležišta Sase (Osogovo)*, Radovi Geoinstituta, knjiga 27, Beograd, 1969, 101-120
- [7] Fergusson J. E. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon Press, Oxford, 1990
- [8] Larsen T. S., Kristensen J. A., Asmund G., Bjerregaard P. *Lead and zinc in sediments and biota from Maarmorilik, West Greenland: an assessment of the environmental impact of mining wastes on an Arctic fjord system*, Environmental Pollution, 2001, 114, 275-283
- [9] Alloway B. J. *Heavy Metals in Soils*, Blackie Academic, London, 1995
- [10] Dixon W. J., Massey F. J. *Introduction to statistical analysis*. 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1983
- [11] EEC Council Directive 75/440/EEC of 16 June 1975 concerning the quality required of surface water intended for the abstraction of drinking water in Member States, 1975, (OJ L 194, 25.7.75, p.26)
- [12] Markert B., Pedrozo F., Geller W., Friese K., Korhammer S., Bafficob G., Diaz M., Wolfi S. *A contribution to the study of the heavy metal and nutritional element status of some southern Andes of Patagonia (Argentina)*, Sci. Total Environ. 1997, 206, 1, 1-15
- [13] ISQG *Interim fresh water sediment quality guidelines*, Canadian sediment quality guidelines, Environment Canada [EC], 2002
- [14] Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*, Analytical Chemistry, 1979, 51, 844-851
- [15] EPD (Environmental Protection Department) *Environment Hong Kong*, Hong Kong Government Printer, Hong Kong, 1995
- [16] Förstner U. *Contaminated sediments*. In: *Lecture note in earth sciences*. 21(Bhattacharji S., Friedman G.M., Neugebauer H.J. and Seilacher A., editors). Springer-Verlag, Berlin, 1989, 175
- [17] Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L. and Calmano W. *Contaminants in sediment: remobilization and demobilization*, Sci. Total. Environ. 2001, 266, 195-202.



DESIGN OF CMAS (COMPLETELY MIXED ACTIVATED SLUDGE) BIOREACTOR FOR RURAL WASTEWATER TREATMENT

Stefan Kuvendziev, Kiril Lisichkov, Dejan Dimitrovski

*Faculty of Technology and Metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius",
Skopje, R. Macedonia*

klisickov@yahoo.com ; stefannk@t-home.mk

Abstract

Water resources management is an ongoing, complex issue, which is of essential importance to secure successful and sustainable development in the environmental engineering. The knowledge of the modern treatment procedures and eco-separation processes is a crucial factor for defining the appropriate wastewater treatment operations.

This work presents a set up of a mathematical model of the process of rural wastewater biological treatment. The first design stadium reflects the mathematical modeling of a CMAS bioreactor as aeration tank with sludge recirculation. The second stadium represents practical implementation of the mathematical model - dimensioning real rural wastewater treatment system with capacity of 5.000 P.E. The main design accent was placed on the dimensioning of the CMAS bioreactor in order to achieve high-efficient removal of dissolved organic components.

Keywords: CMAS bioreactor, mathematical modeling, process design

1. INTRODUCTION

In latter day, modern society, wastewater treatment and water resource management are being discussed and analyzed. Knowing the origin and composition of wastewaters is essential precondition to determine the processes and operations included in the wastewater treatment plants. The goal of this work is to deepen the knowledge of application of adequate, precise process eco-technologies in the wastewater treatment from scientific and applicative aspect. This represents an ongoing problem in the modern process eco-engineering.

By application of primary treatment (mechanical, physical, chemical methods), dissolved or colloid dispersed organic matter cannot be eliminated from the rural wastewater. Therefore, a secondary treatment processes are introduced, which are basically biochemical processes. There are two common types of aerobic systems of wastewater secondary treatment known as fixed film (fixed bio-film) systems and suspended growth (suspended biomass growth) systems [1].

2. EXPERIMENTAL PART

The studied case of a wastewater treatment plant, located in the western region of R. of Macedonia, includes a secondary (biological) treatment of the communal wastewater, conducted in a typical “suspended growth” system - Activated Sludge system, based on the CMAS (Completely Mixed Activated Sludge) model, as shown in figure 1:

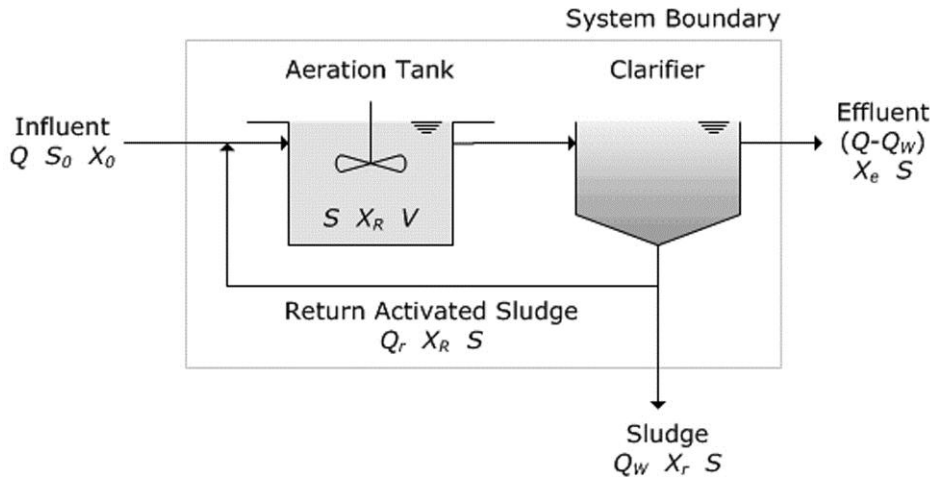


Figure 1. System boundary of the biological treatment stadium

3. RESULTS AND DISCUSSION

Modeling of the CMAS bioreactor

Setting up a mathematical model of the CMAS (Completely Mixed Activated Sludge) bioreactor (aeration tank) introduces the first phase of the process design [2,5]. The studied bioreactor represents continuous flow system with recirculation. Resulting design equations of the CMAS bioreactor are derived from the component mass balances of the systems biomass and substrate [1].

Mass balance of biomass:

$$Q \cdot X_0 + V \cdot \frac{dX}{dt} = (Q - Q_w) \cdot X_e + Q_w \cdot X_w$$

Mass balance of substrate:

$$Q \cdot S_0 + V \cdot \frac{dS}{dt} = (Q - Q_w) \cdot S_e + Q_w \cdot S_w$$

In order to introduce justified simplifications to the mass balance expressions the following technically legitimate assumptions are taken into consideration [3]:

- Biomass concentration in the influent and effluent is negligible, $X_0, X_e = 0$;

- Considering the type of the bioreactor (CSTR) substrate concentration in the aeration tank volume is uniform and equals the substrate's outlet concentration value $S = S_w = S_e$;
- All biochemical reactions are conducted in the aeration tank;

According the implementation of the presented assumptions to the mass balance expressions of the biomass and substrate, the following equations are obtained:

$$S = \frac{K_s \cdot (1 + k_d \cdot \theta_c)}{\theta_c \cdot (\mu_m - k_d) - 1}$$

$$\theta_c = \frac{K_s + S}{S \cdot (\mu_m - k_d) - K_s \cdot k_d}$$

$$X = \frac{\theta_c \cdot Y \cdot (S_0 - S)}{\theta \cdot (1 + k_d \cdot \theta_c)}$$

where "S" represents substrate concentration, "X" represents biomass concentration and θ_c is solids retention time.

Obtained design equations provide the basis for dimensioning a real CMAS bioreactor as follows:

$$V = \frac{Y \cdot Q \cdot \theta_c \cdot (S_0 - S)}{(1 + k_d \cdot \theta_c) \cdot X}$$

where, Y , θ_c , k_d - predefined biomass related constants.

Considering the fact that the studied bioreactor provides aerobic treatment and therefore elimination of nitrogen based components, the parameter "dissolved oxygen requirement" is also essential design parameter [5]:

$$O_{2req} = \left(\frac{Q \cdot (S_0 - S)}{f} \cdot \frac{kg}{1000 g} \right) - 1.42 \cdot P_x + 4.57 \cdot Q \cdot (N_0 - N) \cdot \frac{kg}{1000 g}$$

where, f - ratio BOD_5 / total BOD; N_0 , N - influent / effluent ammonium ions concentration (NH_4^+).

Design of the actual CMAS bioreactor

- **Inflow rate calculation**

Considering average water consumption of nearly 150 l/P.E./d, the process inflow is determined [1]:

$$Q_0 = 150 \frac{l}{PE \cdot d} \cdot \frac{5000 C}{1000 \frac{l}{m^3}} ; \quad Q_0 = 750 m^3/d$$

- **Determination of inlet value of BOD₅:**

$$inBOD_5 = 60 \frac{g}{PE \cdot d} \cdot \frac{1000 \frac{mg}{g}}{150 \frac{l}{PE \cdot d}} ; \quad inBOD_5 = 400 \text{ mg/l}$$

- Assuming that in average nearly 30% of influent's BOD₅ is eliminated through the primary treatment, the influent BOD₅ concentration expressed as S₀, equals [3,4]:

$$S_0 = 0.7 \cdot 400 ; \quad S_0 = 280 \text{ mg/l}$$

- **Defining of laboratory obtained biomass related constants, as presented:**

Tab.1. Biomass related constants

Biomass cell yield coefficient [mg VSS / mg BOD]	Y	0.6
Specific substrate utilization rate [(0.038 mg/l) ⁻¹ (h) ⁻¹ at 18°C]	q	0.038
Endogenous decay coefficient [d ⁻¹]	k _d	0.07
Mean cell residence time [d]	θ _c	5
Mixed liquor suspended solids [mg/l]	MLSS	3000
Volatile suspended solids - suspended solids ratio	VSS/SS	0.333
Suspended solids [mg/l]	SS	20
VSS degradable ratio	(VSS)/VSS	0.7

- **Determining substrate concentration and BOD₅ in the effluent:**

$$S = \frac{1}{q \cdot Y} \cdot \left(\frac{1}{\theta_c} + k_d \right) ; \quad S = 12 \text{ mg/l}$$

$$effBOD_5 = S + 0.7 \cdot 0.333 \cdot 20 ; \quad effBOD_5 = 17 \text{ mg/l} \quad (< 25 \text{ mg/l})$$

- **Dimensioning of the bioreactor - aeration tank:**

$$V = \frac{Y \cdot Q \cdot \theta_c \cdot (S_0 - S)}{(1 + k_d \cdot \theta_c) \cdot X}$$

$$\text{where } X = \frac{VSS}{SS} \cdot MLSS = 1000 \text{ mg/l}$$

$$V = 448 \text{ m}^3$$

- **Defining the hydraulic retention time θ and F/M ratio:**

$$\theta = \frac{448 \text{ m}^3}{750 \text{ m}^3/d} \cdot 24 \frac{h}{d} ; \quad \theta = 14.4 \text{ h}$$

$$\frac{F}{M} = \frac{(S_0 - S) \cdot Q}{X \cdot V} \quad ; \quad \frac{F}{M} = 0.45 \frac{kg \text{ BOD}}{kg \text{ MLSS} \cdot d}$$

- **Calculation of Returned Activated Sludge (RAS):**

$$X'_r \cdot Q_r = X' \cdot (Q_r + Q) \quad ; \quad X'_r = \frac{10^6}{SVI} = \frac{10^6}{167}$$

$$X'_r = 6000 \text{ mg/l}$$

$$X' = 1.2 \cdot 1000 \quad ; \quad X' = 1200 \text{ mg/l}$$

$$Q_r = 187.5 \text{ m}^3/d$$

$$R = \frac{Q_r}{Q} \quad ; \quad R = 0.25$$

- **Sludge production:**

$$P_x = Y_{OBS} \cdot Q \cdot (S_0 - S) \cdot \frac{kg}{1000 \text{ g}}$$

$$Y_{OBS} = \frac{Y}{1 + k_d \cdot \theta_c} \quad ; \quad Y_{OBS} = 0.444$$

$$P_x = 89.33 \text{ kg/d}$$

- **Oxygen requirement of a process that provides both carbon removal and elimination of nitrogen based components:**

$$O_2req = \left(\frac{Q \cdot (S_0 - S)}{f} \cdot \frac{kg}{1000 \text{ g}} \right) - 1.42 \cdot P_x + 4.57 \cdot Q \cdot (N_0 - N) \cdot \frac{kg}{1000 \text{ g}}$$

$$O_2req = 344.85 \text{ kg/d} \quad ; \quad O_2req = 14.4 \text{ kg/h}$$

- **Energy consumption:**

Considering operational capacity of aerators at 70% of their standard capacity and producing of 2 kg of oxygen per kWh [1,3]:

$$Power\ required = \frac{O_2\ req}{2 \cdot 0.7} \quad ; \quad Power\ required = \frac{14.4}{0.7 \cdot 2} \cdot \frac{24\ h}{d} \cdot \frac{365\ d}{y} \cdot \frac{1}{5000\ PE}$$

$$Power\ required = 18.02\ kWh/y/PE$$

4. CONCLUSION

The removal of dissolved and colloid - dispersed organic matter from wastewaters is an essential part of the modern wastewater treatment systems, where CMAS bioreactor based systems are successfully applied in numerous treatment plants. Therefore, this work produces a model of such a system that can be applied in rural wastewater treatment.

The presented studied case of a wastewater treatment system was designed as an ecological bioprocess through introduction of complex treatment procedure that integrates all basic elements of a modern bio-separation process implemented in the eco-process engineering.

Besides scientific value, obtained results from this work have also practical significance in the area of process' eco-engineering, which represents one of the main segments in the sustainable development for cleaner and healthier environment.

REFERENCES

- [1] Kuvendziev S., 2009: Design, optimization and complex control of simultaneous eco-separation processes for rural wastewater treatment, *Master thesis, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, Macedonia*, pp 94-101;
- [2] Dupont R. and Sinkjær O., 1994: Optimization of wastewater treatment plants by means of computer models. *Water Science Technology*, **30**(4), pp 181 – 190;
- [3] Norbert Matsche, Brigitte Nikolavcic, 2007: Principles of Wastewater Treatment Plant Design, *Institute for Water Quality & Waste Management, Technische Universitat Wien, Skopje*, 26. - 27. September 2007;
- [4] Bjerre H.L., Hvitved-Jacobsen T., Teichgräber B. and te Heesen D., 1995: Experimental procedures characterizing transformations of wastewater organic matter in the Emscher river. Germany. *Water Science Technology*, **31**(7), 201 – 212;
- [5] Haider S., 2000: CSB-Elimination in A-stufen und ihre Auswirkung auf die Stickstoffelimination von AB-Anlagen unter dem Gesichtspunkt der mathematischen Modellierung. *PhD. Thesis. TU Wien, Austria*.



IMPLEMENTATION OF CLEANER PRODUCTION AND EFFICIENT RESOURCES FOR POLLUTION CONTROL AT ALBANIAN BREWERIES

Ph.D. Luljeta Xhagolli¹; Msc. Elibjonda Gjergjndreaj²; Msc. Gentian Hyka³

¹*University of Tirana. Faculty of Natural Sciences. Department of Industrial Chemistry*

^{2,3}*Laboratory of "Stefani & Co" Brewery*

Contact: lulipinguli@yahoo.com

Abstract

The main pollutants generated in the brewery process include wastewater discharges, solid waste and air emissions. Solid waste mainly consists of organic material residuals from the process including spent grains and hops, trub sludge, surplus yeast, label sludge, kieselguhr, powdered carbon and broken glass. The most important byproducts are organic materials they come from brewhouse and fermentation stage and are used for animal feed. Glass, PET, wood, cans, cardboard etc, are recycled.

Brewery effluents generated in "Stefani & Co" include, water treatment wastes, caustic boil-out solutions used for clean-up, and soak solutions and caustic rinses in the packaging lines. The brewing process requires a significant amount of water and produces wastewaters with high biochemical oxygen demand and suspended solid content.

Breweries do not discharge air pollutants, other than some odors. The main emissions to air from the manufacture of beer include greenhouse gases, odors, noise and dust. Odor emissions are minimize by condensation of exhaust vapors.

Implementation of Efficient Resources and Cleaner Production Programme at "Stefani & Co" brewery seeks to improve raw material management and control, through conservation and recycling in order to integrate environmental benefits and economic impact without any influence in product quality and industrial safety.

Key words: Cleaner Production, Efficient Recourses, Waste water, energy, solid waste, by-products.

1. Aims and Background

Environmental protection measures in a brewery were focused on efficient use of inputs (water, energy and raw materials) and also on optimization of processes [5]. Our cleaner production programme seeks to integrate environmental and economic benefits without any influence in product quality and industrial safety. Our work was concentrated mainly on optimization of water consume through conservation and recycling, and disposal of solid wastes as by-products [1].

2. Experimental

2.1 Monitoring and Reporting

Monitoring of the final effluent for the parameters listed in this document was carried out at least once per month, or more frequently if the flows vary significantly. Monitoring data were analyzed and reviewed at regular intervals and compared with the operating standards. The reported average results are the "Stefani & Co" data, taken during 2008-2010 period and publicates to the responsible authorities and relevant parties, as required.

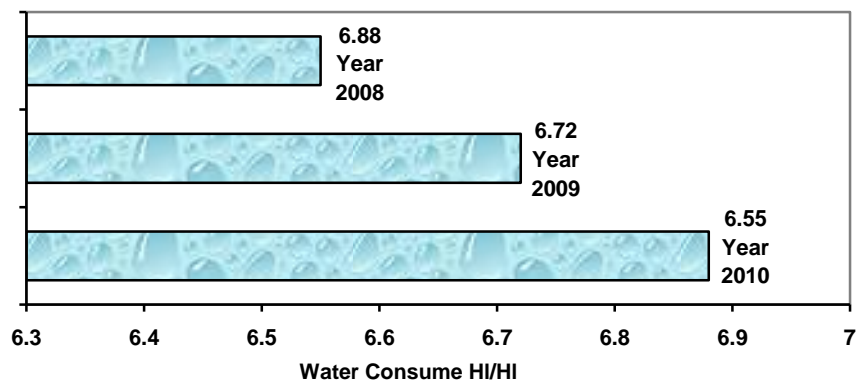


Figure 1. Brewery Well - Water Specific Consume in the last three years.

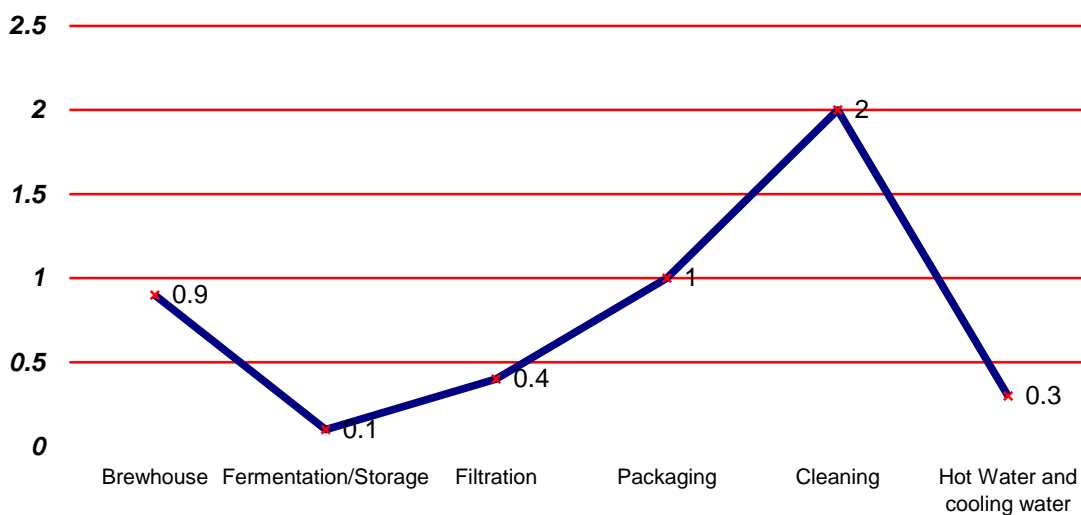


Figure 2. Waste water discharges distribution in the brewery for 2010

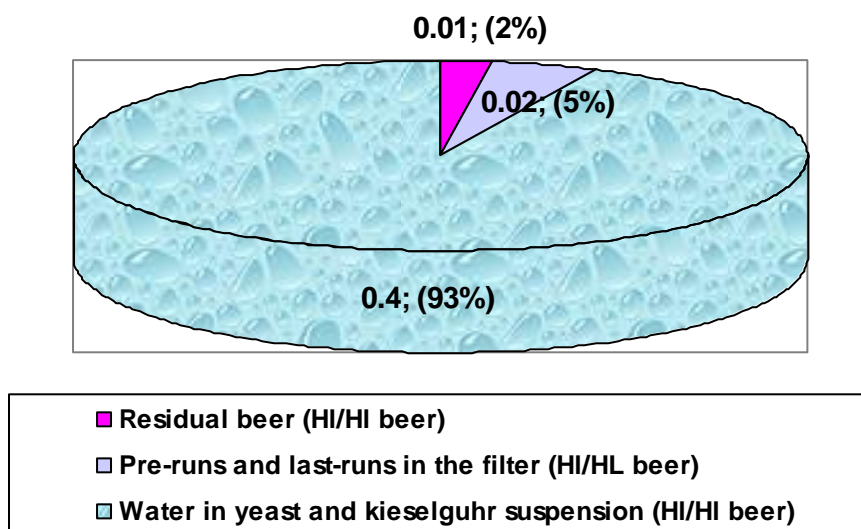


Figure 3. Waste water characteristics at fermentation/storage/filtration sector which in total are 0.43 HI/HL beer produced.

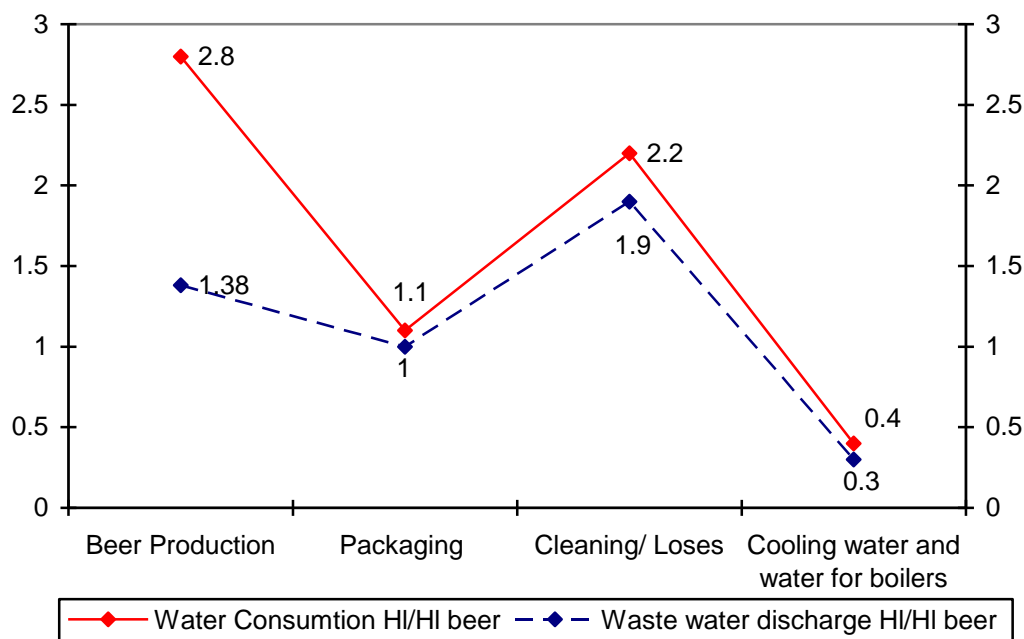


Figure 4. Specific consumption and specific waste water effluent in different sections of beer production for 2010

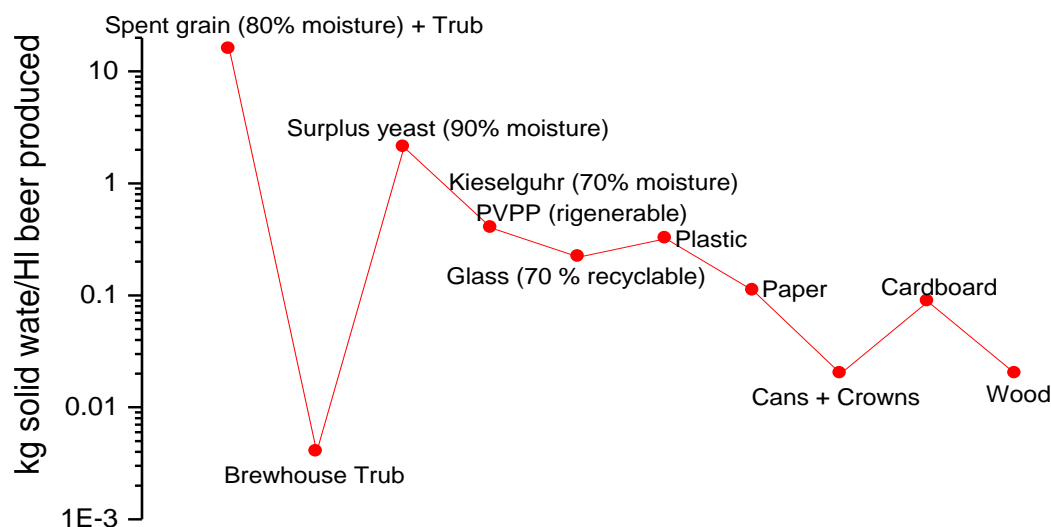


Figure 5. Solid Wastes generated from "Stefani & Co" Brewery

Polluted water discharge system at "Stefani & Co" is divided in three sectors (three water discharge pipe lines):

1. Brewhouse and reverse osmose water treatment
2. Fermentation and filtration sector
3. Packaging sector

The brewing process requires a significant amount of water and produces wastewater with high biochemical oxygen demand and suspended solid content. Weak wort can be used for mashing in the next brew. This procedure reduces the organic load in the waste water stream and will save raw material and water. The COD value of weak wort is around 8,000 – 11,000 mg/kg. The final extract is 0,7 – 1 °Plato. Collection of the weak wort reduce the wastewater load with 20 - 60 g/hl wort produced. The trub can be returned to lauter tun and utilised as

animal feed. The reduction in wastewater load by returning the trub is therefore 150 - 450 g COD/hl wort.

Brewhouse discharges (including hot water discharges from heat exchangers) are 12% of total discharges where filter discharges consist on 3.5%.

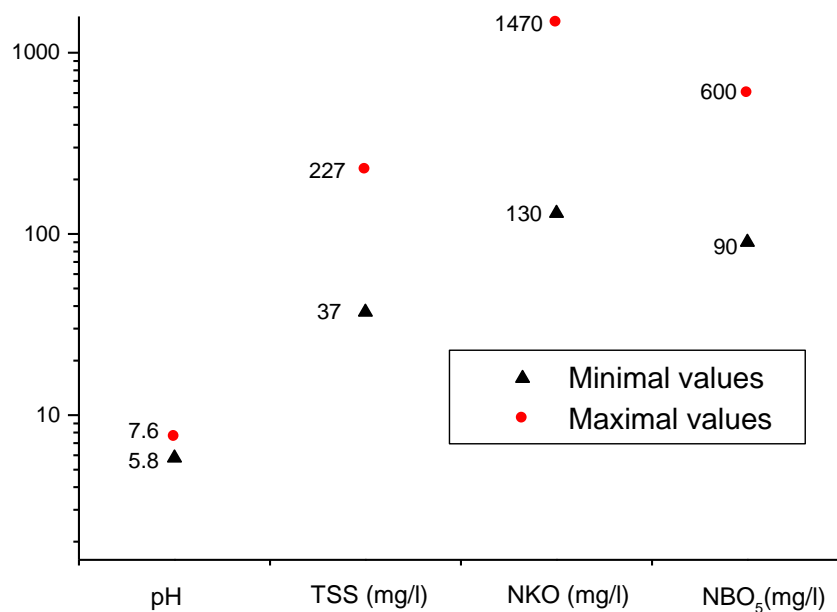


Figure 6. Waste water average parameters at fermentation pipe line (July 2010)

Effluents from fermentation and filtering are high in organics and BOD but low in volume, (accounting for about 3% of total wastewater volume but 97% of BOD) compared to bottle washing which produces a large volume of effluent that, contains only a minor part of the total organics discharged from the brewery.

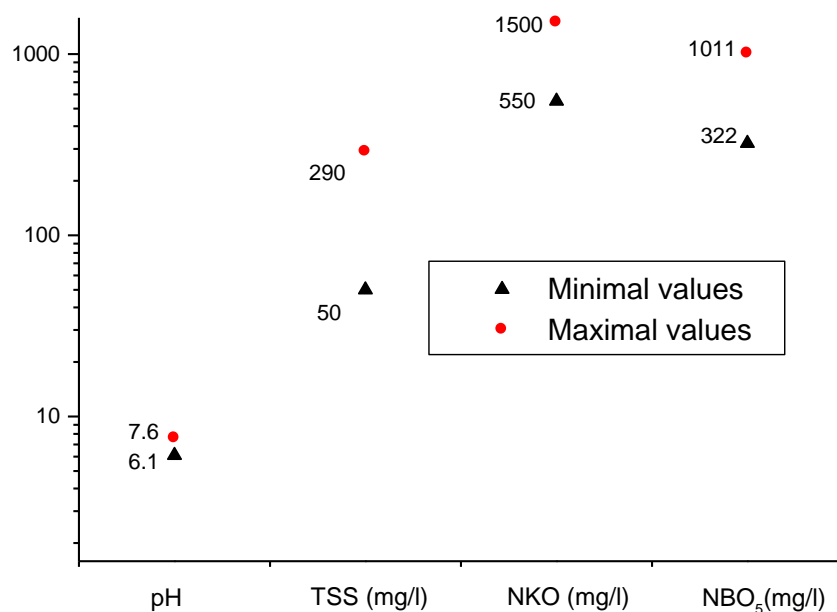


Figure 7. Waste water average parameters at fermentation pipe line (July 2010)

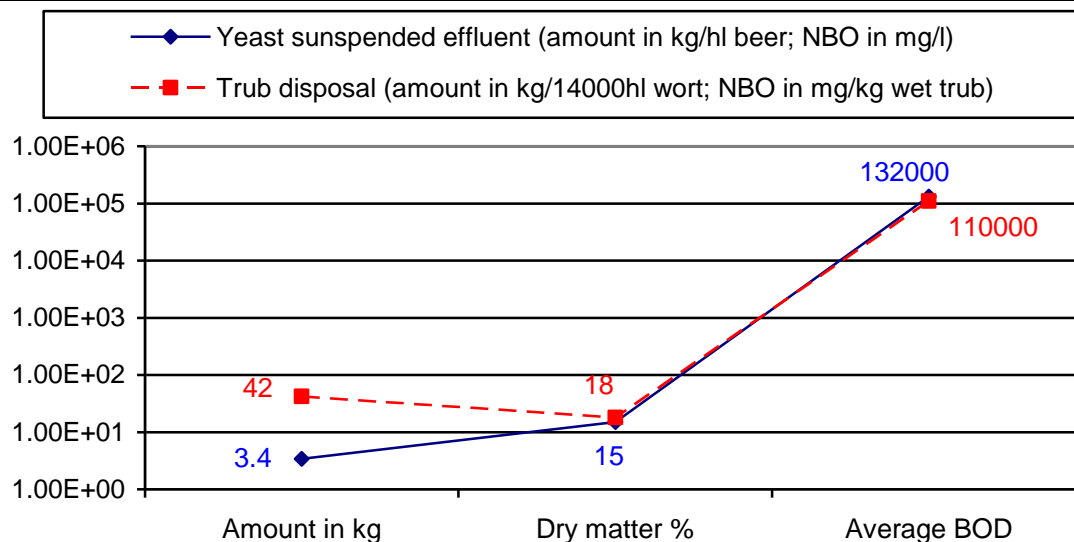


Figure 8. Slurry characteristics in brewing process

At packaging lines waste water consist on residual beer rejected in the packaging area and cleaning waters. The COD value of beer is around 100,000 130,000 mg/kg.

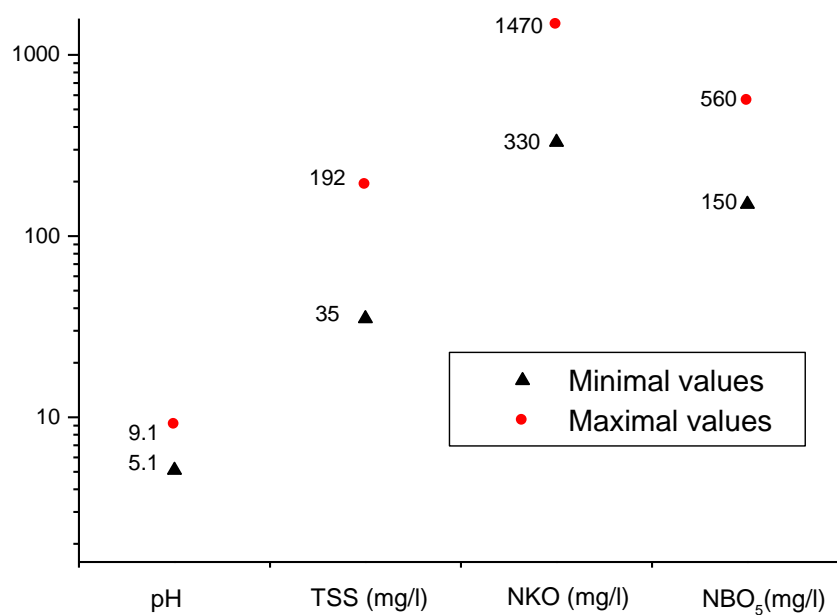


Figure 9. Waste water average parameters at packaging sector pipe line (July 2010)

2.2 Cleaner Production Actions

CP actions at brewery consist on [6]:

1. Waste loadings reduction
2. Waste volume reduction
3. Effective waste treatment and disposal

2.2.1 Waste loadings effluent reduction

1. The separation method of pollutants from water and wastewater in order to minimize the amount of suspended contaminants, ensuring that as much of the raw material goes into the final product as possible.
 - the prevention of spills and leaking equipment
 - dry milling of the malt, reduce a brewery's total pollution loadings by minimizing the production of steep liquor.
 - the storage of trub and spent hops so that they may be disposed of with spent grains
 - the efficient and complete removal of waste material from tanks and equipment prior to cleanup
 - the use of waterproof labels and a reduction in the amount of glue used in packaging
 - use of a computer CIP system minimizes the likelihood of acid or caustic discharge surges that may accompany breakdowns
 - using of screens in floor drains to prevent solid materials from being washed into the liquid waste stream
2. The separation of high- and low-strength waste streams, allows less contaminated waste streams to be discharged [4].
 - using of screens directly to the sewer reducing the volume of liquid waste that needs to be treated
 - the segregation of different waters for recycling (the cooling water from the wort cooler, fermentors, compressors and refrigeration systems, final spray water from the bottle washer etc.)
 - flow equalization reduces the fluctuations in effluent strength and volume associated with varying production

2.2.2 Waste Volume Reduction

There exist a lot of methods to reduce waste volume. Exept recovering of alcohol from contaminated or weak wort or beer, the best method is optimization of water consume through conservation and recycling, especially at:

- a. Clean-in-place (CIP) methods for sanitary purposes
- b. Use of non-phosphate-containing cleaning agents.
- c. High-pressure, low-volume hoses for equipment cleaning
- d. Recirculating systems on cooling water circuits

1. Water reduction procedures in production section consist on:

- stopping water flow during breaks, (except of water used for cleaning);
- installation, monitoring and control of water meters at various sections of the operation;
- minimization of last runnings in filter;
- improved production efficiency, especially in the packaging lines;
- installation of low-flow nozzles or equipment sprays;
- reduction of water pressure if it is not needed;
- installation of flow control valves and an automatic valve to interrupt the water supply when there is a production stoppage; and,
- replacement of old equipments that are not rentable.

2. Water reduction procedures in cleaning consist on:

- fitting of hoses with shutoff nozzles in order to prevent wastage when not in use.
- using of a closed system for cleaning operations;

- using of manual procedure of cleaning for attached solids prior to wash down, so as to reduce effluent pollutant loadings;
- using of low-volume/high-pressure washers
- using of compressed air instead of water whenever is possible;

2.2.3 Treatment and Disposal

After the pollutant loadings and volume of waste have been reduced, the remaining waste is treated and disposed of, in an environmentally manner. The major part of solid wastes are discharge to municipal special places, some materials like PET are collected for recycling and the major part of organic material is sold at contractual companies as animal-feed [2].

Wastewaters from this brewery are pretreated as follows:

- solids removal by using screens
- wastewater neutralization and pH control in production areas;
- using acid or caustic to neutralize spent detergent in central neutralization tanks;

From breweries are produced also potential by-products, their recovery is another cost effective pollution prevention option that can provide a facility with significant economical benefits while simultaneously reducing waste production. The most important byproducts and CP actions are:

- **spent grains**, which are used for animal feed
- **spent hops, hot trub** and other solid proteinaceous materials are combined with spent grains and sold as animal feed
- **yeast** (which can be collected from fermentation and storage tanks, and the filter line) is sold for animal or human consumption.
- Optimisation of filter-aids usage **Kieselguhr, PVPP and silica gel** (used for filtering and clarifying beer, all together at a rate of 200 - 500 g/hl depending on initial clarity, yeast cell count, treatment diagram and beer type)
- Recycling of **packaging materials** include returnable bottles, cans, PET, crown corks, cardboard, plastic stretch etc.

3. Conclusions

Implementation of cleaner production and efficient resources for pollution control at Albanian breweries seeks to keep in control all wastes generated at a facility through relatively inexpensive adjustments to process or operating procedures. While there are many issues at the brewery, there have been several years of continual improvement. The most critical points highlighted for the future by CP team include:

- CO₂ recovery and utilisation
- Reduction of beer losses in packaging (4% total loss)
- Reduction of beer losses in cleaning processes
- Reduction of water use throughout the process.
- Control of energy leakages
- Optimization of equipment running
- Installation of measuring devices (water, electric energy) to take corrective and preventive actions properly.

Efficient use of inputs (water, energy and raw materials) and optimization of processes are very important on minimizing environmental pollution. Although substantial reductions in pollution creation may occur through simple modifications to the operation, or improvements to management practices, it should be stressed that in order to ensure the effectiveness and efficiency of a particular RECP-i, action in one area needs to be coordinated with those in others.

4. References

1. ISO (International Organisation for Standardisation) 2004a. ISO 14001: 2004. Environmental Management Systems – Requirements with guidance for use. Geneva: ISO. (Accessed on 09-05-2006).
2. The brewers of Europe. 2002. Guidance Note for establishing BAT in the Brewing Industry. October 2002. Brussels. Belgium.
3. HSC (Health and Safety Commission) 2005a. Food Manufacture – Beer, Spirit and Soft Drink Manufacture. Injury Rate Comparison. London: National Statistics. Available at <http://www.hse.gov.uk/food/drink.htm> (accessed on 20-10-2005).
4. EC (European Commission). 2006. Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industries. Seville: EC. <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm> (accessed on 20-10-2005).
5. Masters, G. M., 1991, Introduction to Environmental Engineering and Science, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey.
6. UNEP (United Nations Environment Programme), 1995, Environmental Management in the Brewing Industry, UNEP Technical Report, United Nations, ISBN: 92-807-1523-2, pp108.



MEASUREMENT OF AIR QUALITY IN THE TOWN OF BANJA LUKA IN ACTION "CAR FREE DAY"

MJERENJE KVALITETA VAZDUHA U GRADU BANJOJ LUCI U AKCIJI "DAN BEZ AUTOMOBILA"

Zeljka Sobot – Pesic¹, Dragana Neskovic – Markic², Vinko Lazic²,

¹Independent University of Banja Luka, Environmental Faculty, RS/BiH

²Independent University of Banja Luka, Environmental Faculty, RS/BiH

¹Nezavisni Univerzitet Banja Luka, Ekološki fakultet, RS/BiH

²Nezavisni Univerzitet Banja Luka, Ekološki fakultet, RS/BiH

zeljkasobot@yahoo.de; dneskovic@dep-ot.com; vinko_lazic@banjaluka.rs.ba;

Abstract

In urban areas, vehicles are the main emitters of pollutants that significantly pollute the ambient air in the cities and thus adversely affect its composition and quality. The city of Banja Luka is faced with the same problem. As the preventive measure, to protect air, activity called "Car Free Day" is organized on every 22nd of September. As part of measures to protect air, regular measurements of air quality in the pre-defined location are performed the day before the operation (21.09.) and during the action (22.09.). There is a 24-hour monitoring and measuring of concentrations of seven pollutants present in the air (SO₂, floating particles, NO₂, NO, NO_x, O₃, CO) and micrometeorological parameters (wind speed and direction, temperature and air pressure). Based on the results, analysis of measured values and estimates of their impact on air quality in the city of Banja Luka are performed. Assessment of the state of air quality based on measurements made on 21.09. and 22.09.2010. is the theme of this paper.

Key words: protection of air, air quality, pollutants

Izvod

U urbanim sredinama vozila predstavljaju glavne emitere zagađujućih materija koje značajno onečišćuju ambijentalni vazduh u gradovima i tako negativno utiču na njegov sastav i kvalitet. Sa istim problemom je suočen i grad Banja Luka, pa se u sklopu preventivnih mjera zaštite vazduha organizuje svakog 22.09. akcija „Dan bez automobila,. U sklopu mjera zaštite vazduha vrši se i redovno mjerenje kvaliteta vazduha na unaprijed definisanoj lokaciji, dan prije akcije (21.09.) i tokom akcije (22.09.). Vršiti se 24-časovno praćenje i mjerenje koncentracije 7 polutanata prisutnih u vazduhu (SO₂, ULČ, NO₂, NO, NO_x, O₃, CO) i mikrometeoroloških parametara (brzina i smjer vjetrova, temperatura i vazdušni pritisak) na osnovu kojih se sprovede analize izmjerenih vrijednosti i procjena njihovog uticaja na kvalitet vazduha u Gradu Banjoj Luci. Procjena stanja kvaliteta vazduha izvršena na osnovu mjerenja 21.09. i 22.09.2010. godini je tema ovog rada.

Ključne riječi: zaštita vazduha, kvalitet vazduha, polutanti

Uvod

Najznačajniji uticaj na kvalitet vazduha u urbanim sredinama imaju zagađujuće materije antropogenog porijekla. Pored industrijskih objekata i domaćinstava, posljednjih decenija sve veći uticaj na kvalitet vazduha u gradovima imaju vozila. Motori sa unutrašnjim sagorijevanjem koji pokreću vozila emituju ogromne količine zagađujućih materija u atmosferu – pored azotnih i sumpornih oksida i znatne količine olova, čađi i sl. Procjenjuje se da učestvuju sa oko 73% u ukupnoj emisiji ugljen – monoksida i sa oko 50% u ukupnoj emisiji oksida azota [1]. Ispitivanja su pokazala da su koncentracije navedenih zagađujućih materija u direktnoj vezi sa intenzitetom saobraćaja u gradovima. Tako produkovane zagađujuće materije relativno dugo se mogu zadržati u atmosferi ali i hemijski reagovati sa drugim materijama u vazduhu, što za posledicu može imati brojne negativne uticaje na zdravlje živih organizama i na kvalitet samog vazduha – zagađujuće materije kao primarni zagađivači mogu učestvovati u formiranju različitih sekundarnih zagađivača (ljetnji i zmski smog, kisele kiše i sl.) i tako dodatno „opteretiti“, vazduh i pogoršati mu kvalitet [2,3].

Mjerenje kvaliteta vazduha u gradu Banja Luka u akciji „Dan bez automobila,,

Jedan od problema sa kojima se suočava i grad Banja Luka jeste problem aerozagađenja. Značaj izvor aerozagađenja jesu i vozila sa motorima sa unutrašnjim sagorijevanjem. U gradu je posljednjih godina organizovan redovan program monitoringa kvaliteta vazduha u okviru kojeg se svakodnevno vrši kontrola, praćenje i mjerenje koncentracija pojedinih zagađujućih materija prisutnih u vazduhu, na četiri lokacije u gradu. Izvještaji o realizovanim mjerenjima se koriste za praćenje stanja kvaliteta vazduha u gradu i planiranje i realizaciju odgovarajuće strategije zaštite vazduha.

Kao jedna od mjera zaštite vazduha grada Banje Luke sprovodi se akcija „Dan bez automobila,,. Ova akcija se organizuje 22.09. i ovim danom se tokom dva sata obustavlja saobraćaj u samom centru grada. Akcijom je obuhvaćena aktivnost 24 – časovnog mjerenja kvaliteta vazduha dan ranije (21.09.) i tokom same akcije (22.09.) u periodu trajanja prekida saobraćaja.

Tokom akcije „Dan bez automobila,, organizovane tokom 2010. godine, mjerenja su izvršena 21.09.(tokom 24 časa) i 22.09.(od 11 do 13 časova), na lokaciji Parka „Petar Kočić,, u samom centru grada, u blizini glavne saobraćajnice (20-tak metara). Monitoringom kvaliteta vazduha su obuhvaćena mjerenja koncentracija sljedećih parametara: SO₂, NO, NO₂, NO_x, ULČ, CO, O₃, te vrijednosti temperature, relativne vlažnosti vazduha i vazdušnog pritiska. Izmjerene vrijednosti zagađujućih materija analizirane su pomoću zakonom definisanih vrijednosti iz Pravilnika o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha (Sl.gl. RS 39/05) – ciljne i granične vrijednosti, kao i zakonom definisanih vrijednosti iz Odluke o zaštiti vazduha od zagađivanja na području opštine Banja Luka (Sl.gl. Opštine Banja Luka 13/89) [4].

U Tabeli 1. Prikazane su vrijednosti pojedinih mikroklimatskih faktora.

Tabela 1. Izmjerene vrijednosti temperature, relativne vlažnosti vazduha i vazdušnog pritiska[4]

Mikroklimatski faktori	21.09.2010.	22.09.2010.
Temperatura (°C)	18.9	16.8
Relativna vlažnost vazduha (%)	72	85
Vazdušni pritisak (mb)	1003.4	994.2

Vrijednosti zagađujućih materija izmjerene tokom 21.09. i 22.09.2010. godine, tokom 24 – časovnog mjerenja na predmetnoj lokaciji, prikazane su u Tabeli 2.

Tabela 2. Rezultati mjerenja kvaliteta vazduha 21.09. i 22.09.2010. [4]

<i>Zagađujuće materije</i>	<i>Period uzorkovanja</i>	<i>Izmjerene vrijednosti 21.09.2010.</i>	<i>Izmjerene vrijednosti 22.09.2010. (11-13h)</i>	<i>Ciljne vrijednosti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>Granične vrijednosti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>
SO ₂	24 h	7.2	-	60	90
	1 h	21.3	17.4	60	90
ULČ	24 h	28.9	-	75	150
	1 h	54.6	27.0	-	-
NO ₂	24 h	47.6	-	40	60
	1 h	81.9	33.5	40	60
NO	24 h	5.5	-	-	-
	1 h	8.5	4.3	-	-
NO _x	24 h	52.9	-	-	-
	1 h	88.6	33.5	-	-
O ₃	8 h	2.2	-	120 (visoka vrijednost)	150 (visoka vrijednost)
CO	8 h	801.9	-	-	10 000 (visoka vrijednost)

Analiza izmjerenih vrijednosti

Sumpor (IV) oksid (SO₂)

Prvi dan mjerenja 21.09.2010. – saobraćaj u gradu bio aktivan

Usrednjene izmjerene 24 – časovne koncentracije SO₂ iznosile su 7.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dok je najveća prosječna jednočasovna koncentracija iznosila 21.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i zabilježene vrijednosti nisu prelazile zakonom definisane ciljne i granične vrijednosti.

Drugi dan mjerenja 22.09.2010. – mjerenja tokom obustave saobraćaja (od 11 do 13h)

U toku obustave saobraćaja u gradu, smanjena je prosječna jednočasovna koncentracija SO₂ u odnosu na prethodno mjerenje i izmjerena koncentracija je iznosila 17.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i izmjerena vrijednost nije prelazila ciljne i granične vrijednosti.

Ukupne lebdeće čestice (ULČ)

Prvi dan mjerenja 21.09.2010. – saobraćaj u gradu bio aktivan

Prosječna koncentracija ULČ za 24 – časovno mjerenje je iznosila 28.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dok je najveća izmjerena jednočasovna koncentracija iznosila 54.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Prosječne koncentracije za 24 – časovno mjerenje nisu prelazile ni ciljne ni granične vrijednosti, dok ciljne i granične vrijednosti za jednočasovne koncentracije ULČ nisu zakonom definisane.

Drugi dan mjerenja 22.09.2010. – mjerenja tokom obustave saobraćaja (od 11 do 13h)

Najveća prosječna jednočasovna koncentracija je iznosila 27.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Tokom obustave saobraćaja u gradu izmjerena je znatno manja koncentracija ULČ prisutnih u vazduhu u odnosu na mjerenja tokom kojih se saobraćaj odvijao.

Azot (IV) oksid (NO₂)

Prvi dan mjerenja 21.09.2010. – saobraćaj u gradu bio aktivan

U toku navedenog perioda mjerenja, izmjerene prosječne 24 – časovne koncentracije NO₂ su iznosile 47.6 µg/m³, a jednočasovne 81.9 µg/m³. Izmjerene jednočasovne koncentracije su prelazile ciljne i granične vrijednosti, a 24 – časovne koncentracije su prelazile ciljne vrijednosti.

Drugi dan mjerenja 22.09.2010. – mjerenja tokom obustave saobraćaja (od 11 do 13h)

Tokom drugog dana mjerenja izmjerena je daleko manja jednočasovna koncentracija. Iznosila je 33.5 µg/m³ i nije prelazila ciljne i granične vrijednosti.

Azot (II) oksid (NO)

Prvi dan mjerenja 21.09.2010. – saobraćaj u gradu bio aktivan

Prosječna 24 – časovna koncentracija NO iznosila je 5.5 µg/m³, dok je najveća prosječna jednočasovna koncentracija 8.5 µg/m³. Zakonskom regulativom nisu definisane ciljne i granične vrijednosti za NO za period od 1 h i 24 h.

Drugi dan mjerenja 22.09.2010. – mjerenja tokom obustave saobraćaja (od 11 do 13h)

U toku drugog dana mjerenja, tokom obustave saobraćaja, izmjerena je najveća jednočasovna koncentracija od 4.3 µg/m³.

Azotni oksidi (NO_x)

Prvi dan mjerenja 21.09.2010. – saobraćaj u gradu bio aktivan

Prosječna 24 – časovna koncentracija NO_x tokom mjerenja je iznosila 52.9 µg/m³, najveća izmjerena jednočasovna koncentracija je bila 88.6 µg/m³.

Drugi dan mjerenja 22.09.2010. – mjerenja tokom obustave saobraćaja (od 11 do 13h)

I u slučaju ovog polutanta tokom jednočasovnog mjerenja prilikom obustave saobraćaja izmjerene su daleko manje vrijednosti – iznosile su 38.0 µg/m³. Zakonskom regulativom nisu definisane ciljne i granične vrijednosti za NO_x za period od 1 h i 24 h.

Ozon (O₃)

Prvi dan mjerenja 21.09.2010. – saobraćaj u gradu bio aktivan

Prosječna osmočasovna koncentracija za vrijeme mjerenja iznosila je 2.2 µg/m³. Zakonskom regulativom nisu definisane ciljne i granične vrijednosti za ovaj polutant, već su definisane visoke vrijednosti od 120 µg/m³, odnosno 150 µg/m³ koje ne smiju biti prekoračene određeni broj dana u godini za period uzorkovanja od 8 h.

Drugi dan mjerenja 22.09.2010. – mjerenja tokom obustave saobraćaja (od 11 do 13h)

Tokom drugog dana mjerenja najveća prosječna jednočasovna koncentracija je iznosila 6.4 µg/m³. Zakonski su definisane visoke vrijednosti za period uzorkovanja od 8 časova, pa se izmjerene jednočasovne koncentracije ne mogu uporediti sa datim standardima.

Ugljen (II) oksid (CO)

Prvi dan mjerenja 21.09.2010. – saobraćaj u gradu bio aktivan

Prosječna osmočasovna koncentracija izmjerena tokom prvog dana mjerenja je iznosila 801.9 µg/m³. Za ovaj polutant zakonom su definisane visoke vrijednosti od 10 000 µg/m³.

Drugi dan mjerenja 22.09.2010. – mjerenja tokom obustave saobraćaja (od 11 do 13h)

Najveća prosječna jednočasovna koncentracija CO je iznosila 163.0 µg/m³. Međutim, prema zakonskoj regulativi potrebno je vršiti mjerenja kvaliteta vazduha 8 časova da bi se izmjerene vrijednosti mogle upoređivati.

Zaključak

Tokom prvog dana mjerenja kada je saobraćaj u gradu bio aktivan, koncentracije NO₂ su prelazile granične i ciljne vrijednosti za jednočasovne koncentracije i ciljne vrijednosti za 24 – časovno mjerenje. Vrijednosti koncentracija ostalih mjerenih polutanata bile su u granicama zakonom propisanih.

U toku drugog dana, mjerenja su vršena u periodu od 11 do 13 časova i u tom periodu je obustavljen saobraćaj u centru grada. Iz navedenih rezultata je vidljivo smanjenje koncentracija prosječnih jednočasovnih vrijednosti u odnosu na prvi dan mjerenja, što potvrđuje da intenzitet saobraćaja u centru grada utiče na kvalitet vazduha u gradu Banjoj Luci. Ipak, ne može se izvršiti ocjena kvaliteta vazduha na predmetnoj lokaciji, jer je period praćenja bio vrlo kratak, ali je sigurno jedna od mjera zaštite vazduha u gradu i mjera ograničavanja ili privremene ili potpune obustave saobraćaja.

Literatura:

1. Đuković J., Bojanić V. *Aerozagađenje*, D.P. Institut zaštite i ekologije, Banja Luka, 2000, pp 87-88
2. Đarmati Š.A., Veselinović D.S., Gržetić I.A., Marković D.A. *Životna sredina i njena zaštita, knjiga II*, Fakultet za primenjenu ekologiju Futura, Beograd, 2008, pp 87-92
3. Cvijan M. *Ekologija zagađenih sredina – Bioindikatori i monitorig sistem*, Biološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2000, pp 17-18
4. „V&Z,, Zaštita d.o.o. *Izvještaj o mjerenjima kvaliteta vazduha u gradu Banjoj Luci u akciji „Dan bez automobila,,* Banja Luka, 2010.



**TREATMENT OF INFECTIOUS MEDICAL WASTE IN GENERAL HOSPITAL
"ST.LUKE THE APOSTOL" IN DOBOJ (RS/BiH)**

**TRETMAN INFEKTIVNOG MEDICINSKOG OTPADA U OPŠTOJ BOLNICI „SVETI
APOSTOL LUKA“ U DOBOJU (RS/BiH)**

Dragana Neskovic-Markic¹, Zeljka Sobot-Pesic², Brankica Gegic³, Vinko Lazic², Svjetlana Panjkov⁴

¹Independent University of Banja Luka, Environmental Faculty, RS/BiH

²Independent University of Banja Luka, Environmental Faculty, RS/BiH

³Public Utility "DEP-OT", Banja Luka RS/BiH, ⁴"Energotehnika" Doboj RS/BiH,

¹Nezavisni Univerzitet Banja Luka, Ekološki fakultet

²Nezavisni Univerzitet Banja Luka, Ekološki fakultet,

³"DEP-OT" Banja Luka, ⁴"Energotehnika" Doboj

dneskovic@dep-ot.com; zeljkasobot@yahoo.de;

vinko_lazic@banjaluka.rs.ba; bgegic@dep-ot.com

Abstract

The importance of proper handling of medical waste is rising rapidly in recent years due to the occurrence and spread of infectious diseases, as well as the presence of heavy metals and toxic metals and organic compounds that can be toxic, mutagenic, teratogenic and carcinogenic. Centre for treatment of infectious waste in General Hospital „St. Luke the Apostle,, in Doboj (RS / BiH) is intended for destruction of infectious medical waste from the Doboj region, where waste from about 100 medical institutions from this region is brought. It is operational as of August 2007. The process of treatment of infectious waste includes grinding of waste and then sterilization under high pressure of about 3.5 bars and a temperature of about 140 °C, where this type of hazardous waste is turned into non-hazardous. With this treatment, that waste is handled as well as household waste, or disposed in landfill.

Key words: medical waste, tretment of medical waste, sterilization

Izvod

Značaj pravilnog postupanja sa medicinskim otpadom naglo raste posljednjih godina zbog pojave i širenja infektivnih oboljenja, kao i zbog prisustva teških metala i toksičnih metala te organskih jedinjenja koja mogu biti toksična, mutagena, teratogena i kancerogena. Centar za tretman infektivnog medicinskog otpada u Opštoj bolnici „Sveti Apostol Luka“ u Doboju (RS/BiH) je predviđen za uništavanje infektivnog medicinskog otpada iz dobojske regije, tj. otpada iz oko 100 zdravstvenih ustanova koje gravitiraju toj regiji i u funkciji je od avgusta 2007. godine. Postupak tretmana infektivnog otpada podrazumjeva prethodno mljevenje otpada a potom sterilizaciju pod visokim pritiskom oko 3.5 bara i na temperaturi oko 140 °C, pri čemu se ova vrsta opasnog otpada pretvara u neopasni otpad. Sa otpadom nakon ovog tretmana se postupa kao i sa otpadom iz domaćinstva tj. odlaže se na deponiju.

Ključne riječi: medicinski otpad, tretman medicinskog otpada, sterilizacija

Uvod

Medicinski otpad podrazumijeva sav otpad nastao u zdravstvenim ustanovama, bez obzira na njegov sastav i porijeklo. Ovaj otpad je mješavina klasičnog otpada, infektivnog, patološkog i laboratorijskog otpada. Složenost i opasnost otpada koji nastaje u zdravstvenim ustanovama zahtijeva složeno upravljanje otpadom, kako unutar zdravstvene ustanove, tako i van nje. Rukovanje infektivnim medicinskim otpadom je značajan sanitarno higijenski i epidemiološki problem. Kako ovaj otpad sadrži uglavnom biološki materijal idealna je podloga za brz rast i razvoj patogenih mikroorganizama tj. za razvoj zaraznih oboljenja koja se mogu prenijeti različitim putem [1,2].

Pod infektivnim otpadom se podrazumijevaju sljedeće grupe medicinskog otpada[1,3]:

- ❖ Krv, krvni derivati i produkti krvi,
- ❖ Igle, špricevi, pipete, epruvete i laboratorijsko staklo,
- ❖ Otpad sa hirurgije, kao i iz obdukcioni sala,
- ❖ Otpad iz infektivnih odjeljenja i karantina,
- ❖ Ljudska tkiva, ekskreti i organi koji sadrže patogene mikroorganizme,
- ❖ Otpad koji nastaje pri hemodijalizi i transfuziji krvi,
- ❖ Pribor za zasijavanje i kultivaciju,
- ❖ Tkiva, organi i laboratorijske životinje korišćeni za eksperimente sa patogenim mikroorganizmima i sl.

Sakupljanje i transport infektivnog medicinskog otpada

Unutar zdravstvenih ustanova pored infektivnog medicinskog otpada nastaje i neopasan otpad odnosno otpad sličan otpadu iz domaćinstava. Ako se rukovanje sa ovim dvjema vrstama otpada vrši na pravilan način, tj. ako se sakupljaju odvojeno jedan od drugog spriječava se kontaminacija neopasnog otpada infektivnim otpadom. Takvim načinom sakupljanja otpada unutar zdravstvenih ustanova se smanjuje količina opasnog infektivnog otpada za oko 50% [1].

Prilikom odobira lokacije odnosno opštine na kojoj će biti instalirano postrojenje za tretman infektivnog otpada kao najvažniji kriterij je bila ekonomska isplativost. Vodičja pri izboru lokacije je maksimalno iskorišćavanje kapaciteta sa obzirom na aktivnost područja, blizinu saobraćajnice, postojeća infrastruktura, i sl., te se stoga postrojenje za tretman infektivnim medicinskim otpadom izgradilo u krugu Opšte bolnice „Sveti Apostol Luka“ u Doboju. Pored infektivnog otpada iz opšte bolnice „Sveti Apostol Luka“ iz Doboja, predviđeno je da se otpad prikuplja i dovozi iz zdravstvenih ustanova iz sljedećih gradova dobojske regije: Tešanj, Odžak, Modriča, Teslić, Derventa, Brod, Šamac i Petrovo.

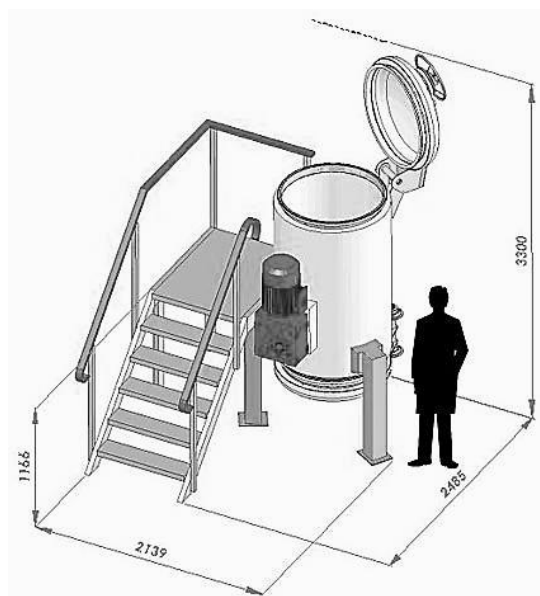
Infektivni medicinski otpad se sakuplja na odjelima, i pakuje u posebne vreće od PVC ili neke druge tvrde plastike, pod nadzorom medicinskog osoblja. Kada se kesa napuni infektivnim otpadom ona se zatvara i odlaže u plastične kontejnere zapremine 240 l. Kada se kontejner napuni, zaključava se i otprema u skladišnu prostoriju. Jednom zapakovana kesa sa infektivnim otpadom se ne treba, odnosno ne smije naknadno otvarati [1,3,4].

Plastični kontejneri sa infektivnim medicinskim otpadom se iz skladišne prostorije prevoze u specijalnom vozilu do objekta u kojem se vrši tretman. Ključeve od kontejnera imaju samo glavna sestra sa odjela i radnik iz postrojenja za tretman infektivnog otpada.

Postrojenje za tretman infektivnog medicinskog otpada je projektovano za maksimalni kapacitet do 300 t godišnje, dok je predviđena količina ovog otpada oko 230 t godišnje ili 640 kg dnevno. Potrebe za opsluživanjem ovog postrojenja zadovoljavaju 2 radnika, kojima je rad olakšan automatizovanim sistemom kojim se nadgledaju i održavaju parametri neophodni za odgovarajući odnosno adekvatan tretman infektivnog medicinskog otpada. Sadašnje količine infektivnog medicinskog otpada koji se tretira u ovom postrojenju su daleko manje od količina za koje je postrojenje projektovano [4].

Tretman infektivnog medicinskog otpada

Prethodno dovezeni kontejner do pogona za tretman infektivnog otpada se otključava i gura do lifta. Kontejner se liftom podiže do ulaza na vrhu postrojenja za tretman infektivnog otpada ECODAS T300 i istresa, čime se sprječava svaki kontakt ovog otpada sa zaposlenim licima. Kapacitet ovog postrojenja je 480 l odnosno 25 do 30 kg u zavisnosti od vrste otpada. Na slici 1 je predstavljen šematski prikaz glavnog dijela postrojenja za tretman infektivnog medicinskog otpada, odnosno posude u kojoj se odvija obrada opasnog medicinskog otpada u neopasni otpad sa dimenzijama. Na Slici 2. prikazana fotografija postrojenja odnosno posude u kojoj se odvija tretman infektivnog medicinskog otpada.



Slika 1. Šematski prikaz posude za tretman infektivnog medicinskog otpada[6]



Slika 2. Posuda za tretman infektivnog medicinskog otpada[6]

Postrojenje odnosno posuda u kojoj se vrši tretman medicinskog otpada je izrađena od nerđajućeg čelika i izolovana 50 mm debelim slojem staklene vune, te zaštićena oklopom od nerđajućeg čelika. Ovakva konstrukcija posude omogućava postizanje visokih pritisaka do 4.5 bara i održavanje temperature od 150 °C i vakuumu u unutrašnjosti sistema [4,6].

Proces tretmana infektivnog medicinskog otpada u postrojenju ECODAS T300 posmatračemo kroz osam faza:

- 1) Punjenje posude-Infektivni medicinski otpad se na vrhu postrojenja puni automatski,uz pomoć lifta.Kada se posuda napuni, sistem se hermetički zatvara i postrojenje se pušta u rad.
- 2) Mljevenje odnosno usitnjavanje otpada-U gornjem dijelu posude je mlin sa dvije rotirajuće osovine na koje su montirani noževi koji su izrađeni od materijala koji osiguravaju visok nivo snage i trajnosti. Mlin mijenja smjer rotacije oštrica u pravilnim intervalima ali pri različitim brzinama radi sprječavanja zastoja u slučaju preopterećenja. Mljevenjem i drobljenjem, kao što su šprice, oštri predmeti i predmeti sa oštricama, staklo, tekstil, rukavice, maske, filteri za dijalizu, aluminijski tanjiri, staklene boce, plastične vreće i karton,otpad se redukuje u male komade. Veličina granula koje se dobiju mljevenjem zavise od vrste otpada, nivoa vlage i oblika, čija je maksimalna veličina 4 x 4 cm. Tako samljeveni otpad prolazi u donju komoru.
- 3) Zagrijavanje- Postrojenje za tretman infektivnog medicinskog otpada je spojeno sa generatorom pare, gdje para dolazi direktno u kontakt sa prethodno samljevenim otpadom stvarajući pritisak od 3.8 bara i temperaturu od 138 °C.

4) Sterilizacija– Proces koji kombinuje efekat toplote, povećanog pritiska i vlage za deaktivaciju bakterija, gljivica, virusa, mikrobakterija i bakterijskih spora se naziva sterilizacija. Proces sterilizacije pri naprijed navedenoj temperaturi i pritisku se odvija 10 minuta. Prilikom sterilizacije otpada sterilizuje se istovremeno i mlin sa prostorom za punjenje.. Ovakvim načinom tretmana infektivnog medicinskog otpada ne upotrebljavaju se hemikalije ili zračenje. Osnovni zahtjev je da se procesom sterilizacije parom dovede do dovoljnog stepena smanjenja sadržaja bioloških agenasa u otpadu (deaktiviranje test spora do smanjenja od $4 \log_{10}$ ili do još većeg smanjenja). Mikrobiološka deaktivacija koja se postiže korištenjem ovog postrojenja iznosi $8 \log_{10}$ [5,6].

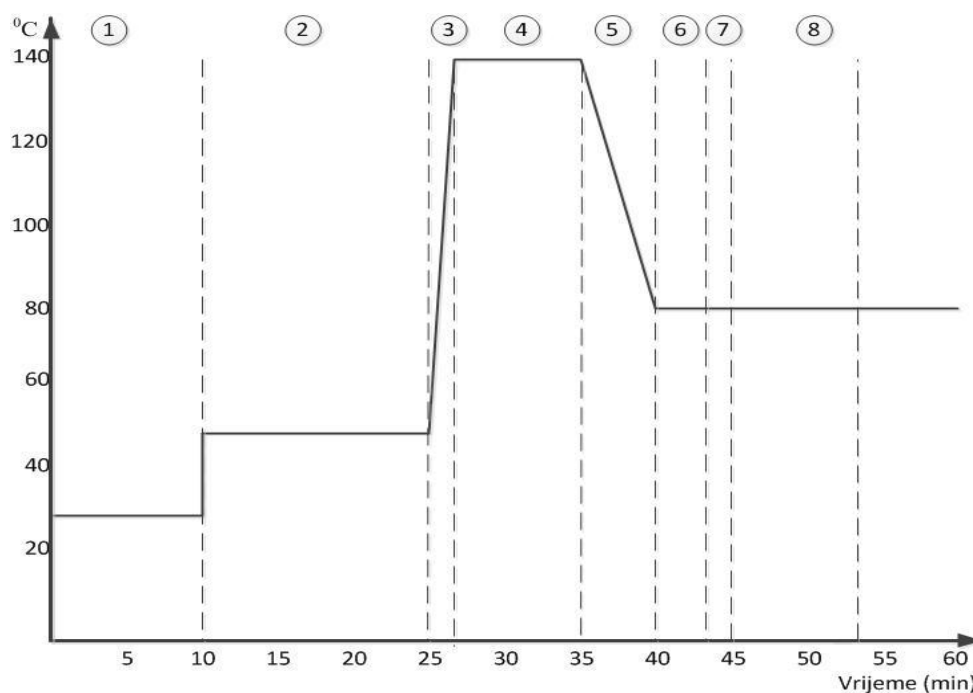
5) Hlađenje- Temperatura u posudi se spušta na vrijednost od 80°C propuštanjem hladne vode između dvostrukog plašta posude.

6) Ispuštanje vode-Para se kondenzuje u vodu i ispušta sa vodom za hlađenje u kanalizacioni sistem.

7) Vakuum- Ostatak pare se odvodi kroz vakuumsku pumpu.

8) Pražnjenje-Digitalni sistem informiše operatera da su svi sigurnosno operativni uslovi ispunjeni za pražnjenje sistema odnosno posude. Posuda se otključava na dnu, te se tretiran otpad istresa uz pomoć gravitacione sile u kontejner.

Grafički prikaz procesa tretmana infektivnog medicinskog otpada kroz osam faza naprijed navedenih i opisanih, posmatračemo kroz zavisnost temperature od vremena je prikazan na Slici 3 [6].



Slika 3. Grafički prikaz vremenske zavisnosti tretmana infektivnog otpada u odnosu na temperaturu[6]

Tretmanom infektivnog medicinskog otpada sterilizacijom uz pomoć pare se postiže redukcija ukupnog volumena otpada za oko 80%. Otpadom nakon sterilizacije se postupa kao i sa otpadom iz domaćinstva odnosno komunalnim otpadom koji se odlaže na deponiju. Postrojenje za tretman medicinskog otpada ECODAS T300 je projektovano da pruži maksimalnu zaštitu rukovaocima, kao i zaštitu životne sredine.

Zaključak

Tretmanom infektivnog medicinskog otpada sterilizacijom vodenom parom u Centru za tretman infektivnog otpada u Opštoj Bolnici „Sveti Apostol Luka“ u Doboju, vrši se deaktivacija bakterija, gljivica, virusa, mikrobakterija i bakterijskih spora uz pomoć povećanog pritiska i temperature. Kako sterilizaciji prethodi mljevenje i drobljenje infektivnog medicinskog otpada, tretirani otpad se prevodi u neopasni otpad. Sa ovako tretiranim otpadom se potom postupa kao i sa komunalnim otpadom odnosno otpadom iz domaćinstva i odlaže na deponiju.

Literatura

1. Jakšić, B., Ilić, M., Balaban, M., *Upravljanje medicinskim otpadom*, Urbanistički zavod Republike Srpske, Banja Luka, 2001, pp 65-70,
2. Djarmati, Š., *Menadžment otpada*, Fakultet za primenjenu ekologiju Futura Beograd, Beograd, 2008, pp 204-208
3. Ilić, M., Miletić, S., *Osnovi upravljanja čvrstim otpadom*, Institut za ispitivanje materijala Beograd, Beograd, 1998, pp 95-96
4. *Dokazi uz zahtjev za izdavanje Ekološke dozvole postrojenja za mjevanje i sterilizaciju medicinskog otpada*, Energotehnika, Doboj, 2007
5. *Bezbedno upravljanje medicinskim otpadom, Nacionalni vodič za bezbedno upravljanje medicinskim otpadom*, Ministarstvo zdravlja Republike Srbije, 2008, pp 81-84
6. www.ecodas.com



SEPARATION OF STARCH AND PROTEIN IN VIEW AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

SEPARACIJA SKROBA I PROTEINA SA ASPEKTA ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

Zvonko Nježić¹, Đorđe Psodorov¹, Biljana Cvetković¹, Stanislava Delić¹, Žana Šaranović²

¹Institute for Food Technology, University of Novi Sad

²Fidelinka, Subotica

Abstract

To analyze specific parameters for each company, it is necessary to know the branches of activity, data on production, which contain the next mode and information about engaged and installed capacity, data on raw materials, products made and waste flows. Based on the technology of production is determined by: the dynamics of sampling, type of sample, the typical period of testing during the months or years, based on the situation pollutants plan meets with the number of outlet, outlet location and place of sampling. Reaserches of waste water from the plant for the production of wheat gluten (Starch-Fidelinka Subotica) were organized in order to determine how the actual workload of waste water at the maximum regulated production and to determine the amount of the load relative to the applied procedures and methods of production, then to identify critical points with the aim to reduce, to a minimum, the load of waste water based on available technology. At the same time, the aim is, based on data about waste water, to determine the impact on the environment, so as according on the size of that effects determine a reasonable deadline to remove all these defects, which will otherwise negatively affect the system.

Key words: environmental protection, waste water, starch

Izvod

Da bi se analizirali specifični parametri za svako preduzeće potrebno je znati: granu delatnosti, podatke o proizvodnji koji sadrže pored režima rada i podatke o angažovanom i instalisanom kapacitetu, podatke o sirovinama, proizvodima i nastalim otpadnim tokovima. Na osnovu tehnologije proizvodnje određuje se: dinamika uzorkovanja, tip uzorka, karakteristični period ispitivanja u toku meseca ili godine, a na osnovu situacionog plana zagađivača upoznaje se sa brojem ispusta, lokacijom ispusta i mestom uzorkovanja. Ispitivanja otpadnih voda fabrike za proizvodnju pšeničnog skroba i vitalnog pšeničnog glutena („Fidelinka-Skrob“-Subotica) organizovana su u cilju da se utvrdi koliko je stvarno opterećenje otpadnih voda pri maksimalnoj uređenoj proizvodnji kao i da se utvrde količine i opterećenje u zavisnosti od primenjenih postupaka i metoda u proizvodnji, da se odrede kritične tačke sa težnjom da se smanji, na najmanju moguću meru, opterećenje otpadnih voda na osnovu raspoloživih tehnika. Istovremeno, cilj je da se na osnovu podataka o otpadnoj vodi utvrdi uticaj na životnu sredinu, kao i da se na osnovu veličine uticaja odredi primereni rok za uklanjanje svih navedenih nedostataka, koji će negativno uticati na sistem.

Ključne reči: zaštita životne sredine, otpadne vode, skrob

UVOD

Bilans voda, kvalitet na ulazu u proces i analiza kvaliteta na izlazu mora da pokaže da u procesu nije došlo do degradacije kvaliteta voda. Otpadne vode i efluenti u njima u procesu proizvodnje hrane su predmet istraživanja koji se sprovodi u okviru naučno-istraživačkog projekta „Održivost lanca masovne proizvodnje hrane“, kao jedan od zadataka u multidisciplinarnom rešavanju problema koji realizuje Institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu. Jedan segment u okviru njega je rešavanje problema separacije skroba i proteina iz pšeničnog brašna i problem zaštite životne sredine prema uslovima aktuelnih mera i zakona. Pritisak svakog društva na životnu sredinu okvirno je određen: 1) brojem stanovnika; 2) količinom i vrstom potrošnje po stanovniku; i 3) tzv. faktorom tehnologije, čija vrednost zavisi od toga koliki (veći ili manji) i kakav (jednokratni ili reciklirajući) utrošak, kojih (nepovratnih ili povratnih) resursa je potreban da bi se određenom tehnologijom proizvela neka jedinična količina proizvoda za konzumaciju. Kada se problem ovako razloži, postaje jasno zašto ukupni pritisak na globalnu životnu sredinu raste. Broj stanovnika na Zemlji sve je veći. Većina stanovnika naše "potrošačke" civilizacije standard i kvalitet života, uz pomoć marketinga i celog ekonomskog sistema, doživljava i priželjkuje prvenstveno u obliku posedovanja i potrošnje sve više, stalno novih materijalnih dobara. Tehnologija se ne koristi na način koji bi nastojao smanjiti negativan uticaj na životnu sredinu (recikliranje, obnovljiva energija, i sl.), jer način na koji se formira cena proizvoda (ne uzimajući u obzir, ili znatno podcenjujući cenu štete koju proces proizvodnje nanosi životnoj sredini) čini ekonomski neodrživom (tržišno nekonkurentnom) razvojnu alternativu koja uzima u obzir očuvanje i unapređenje kvaliteta životne sredine. Zagađujuće materije se nalaze u životnoj sredini, jer su one njen sastavni deo i u prirodnom stanju se nalaze u granicama koje nisu štetne, a u prirodnim procesima dolazi do njihove razgradnje te životna sredina, živi organizmi i čovek nisu ugroženi. Porastom broja stanovnika, urbanizacijom naselja, porastom privrednih aktivnosti i primenom hemijskih sredstava u poljoprivredi i industriji prerade hrane dolazi do izdvajanja velikih količina najrazličitijih efluenata koji prekomerno zagađuju životnu sredinu, koja nije u stanju da ih apsorbira i preradi. Zagađujuće komponente imaju štetan uticaj na čoveka, biljke, životinje i objekte. Stepent uticaja zavisi od karakteristika zagađujuće komponente, njene koncentracije, vremenske dužine uticaja, uzajamnog odnosa različitih zagađujućih komponenti, njihovih količina.

Definisanje problema

Pogon za proizvodnju skroba iz pšeničnog brašna kao osnovne sirovine je prema tehnološkom postupku pre svega veliki potrošač tehničke vode, jer se prirodne supstance kao što su skrob i protein teško razdvajaju na primer vazдушnom separacijom, ekstrakcijom pod velikim pritiscima, ili se jedna komponenta nepovratno gubi ako se razara agresivnom neorganskom supstancom. Iz tog razloga, ekstrakcija i separiranje skroba od proteina, koji se kod pšeničnog brašna izoluje u obliku glutena ispiranjem na jedan od nekih dvadesetak patentiranih načina, zahteva takve količine vode koje su veće u proseku i do 8 puta od količine polazne sirovine [1].

Naizgled blag, neagresivan tehnološki proces prirodne separacije u stvari proizvodi problem druge vrste- velike količine otpadnih voda. Definisanje problema otpadnih voda u slučaju skrobare je pitanje koje se projektantski rešava u fazi projektovanja i izgradnje objekta i prateće infrastrukture. Bez obzira na vreme gradnje danas je po Zakonu o zaštiti životne sredine neophodno rešavanje takvih problema u skladu sa normama zakona i tehničkim mogućnostima.

Efluent pri separaciji prirodnih ugljenohidratnih makromolekula prehrambene proizvodnje

Sa aspekta uticaja na okolinu najvažnije emisije su otpadni tokovi, koje možemo podeliti na emisije u vazduh (prašina, mirisi, otpadni gasovi, itd.), otpadne vode, muljevi i čvrsti otpad. Ostale emisije – kao što je buka i zračenje – obično imaju, kada se sagledava prehrambena industrija daleko manji negativan uticaj na okolinu nego što to imaju otpadni tokovi. Karakteristični izvori emisija su: 1. transport sirovina do preduzeća za proizvodnju hrane, prijem i skladištenje sirovina u preduzeću; 2. proces proizvodnje hrane, u okviru koga se mogu posmatrati pojedinačni pogoni kao posebni izvori emisija ili se u okviru tehnološkog procesa proizvodnje mogu posmatrati pojedine faze procesa (ili tehnološke operacije) kao posebni izvori emisija, uključivši tu operacije čišćenja i sanitacije pogona, kao i dobijanje energije za potrebe proizvodnje; 3. sekundarne emisije, koje nastaju prilikom obrade ili odlaganja otpadaka (otpadnih tokova), kao što su isparljive materije iz kanalizacije ili postrojenja za obradu otpadnih voda.

Otpaci iz prehrambene proizvodnje se ili podvrgavaju procesu obrade/prečišćavanja ili se, bez prethodne obrade/prečišćavanja, odlažu na deponiju, ukoliko se radi o čvrstom otpadu ili ispuštaju u kanalizaciju ako se radi o otpadnim vodama. Količina i kvalitet otpadnih voda mora se svesti na nužni nivo, nesme se pogoršati kvalitet vode recipijenta, odnosno izlazni parametri kvaliteta vode u proces moraju odgovarati ulaznim ili biti bolji. Step en obrade mora da odgovara ovim zahtevima.

Opterećenje otpadnih voda organskim materijama u zavisnosti od tretmana frakcija pri separaciji pšeničnog skroba i vitalnog pšeničnog glutena

Komponente koje učestvuju u procesu frakcionisanja brašna

Proteini

Pšenica sadrži oko 12% proteina, koji se nalaze u endospermu. Proteini se mogu podeliti na dve grupe: glutenske i neglutenske proteine. Neglutenski proteini (cca. 15-20% ukupne količine proteina pšenice) se sastoje od albumina (koji se rastvaraju u vodi) i globulina (koji se ne rastvaraju u vodi, a rastvaraju se u razblaženim slanim rastvorima) [2].

Glutenski proteini (cca 80-85% ukupne količine pšeničnih proteina), koje predstavljaju glavno skladište proteina pšenice su nerastvorni u vodi. U toku procesa hidratacije i mešanja, oni stvaraju snažnu kohezivnu i viskoelastičnu mrežu koja omogućava testu da zadrži gasove kvasne fermentacije i proizvede lagan, vazdušast pečeni proizvod.

Glutenski proteini se mogu podeliti na glijadine i glutenine. Glijadini, su jednolančani i veoma lepljivi kada su hidratizirani [3]. Bogati su prolinom i glutaminom i sadrže nizak nivo složenih amino-kiselina. Prisutni su i međulančani cistinski disulfidni mostovi. U procesu nastanka testa, glijadini se ponašaju kao plastifikatori (supstance koje plastificiraju druge supstance) i potpomažu viskozan tok i rastegljivost, što su važne reološke osobine testa. Glijadini se mogu udružiti jedni sa drugima ili sa gluteninima putem hidrofobnog uzajamnog dejstva i vodoničnim vezama. Glutenini su višelančani molekuli i oni onemogućavaju rastezanje testa. Amino-kiselinski sastav glutenina je veoma sličan sastavu glijadina, sa visokim nivoom glutenina i prolina i niskim nivoom složenih amino-kiselina. Glutenini se sastoje od podjedinica vezanih putem disulfidnih mostova [4].

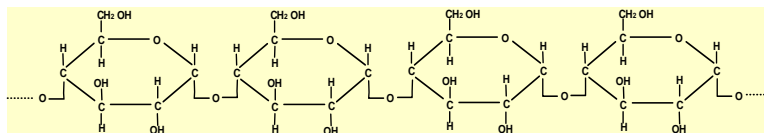
Skrob je najzastupljenija komponenta (cca. 63-72%) pšenice i prisutan je u endospermu. Sastoji se od glukoznih polimera, amiloze i amilopektina. Amiloza je uglavnom linerne strukture i sastoji se od $\alpha(1\rightarrow4)$ D-glukopiranoznih jedinica [4].

Za razliku od nje, amilopektin je vezgranat i sastoji se od lanaca $\alpha(1\rightarrow4)$ D-glukopiranoznih jedinica povezanih putem $\alpha(1\rightarrow6)$ spojeva. Tačke račvanja se nalaze na otprilike svakih 20

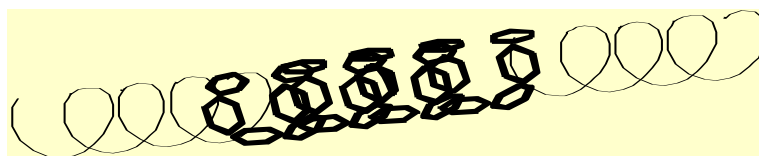
do 25 glukopiranoznih ostataka. Tipičan nivo amiloze je od 25 do 28%, a amilopektina od 72 do 75% (Slika 1.).

Basics:

Amylose Molecule

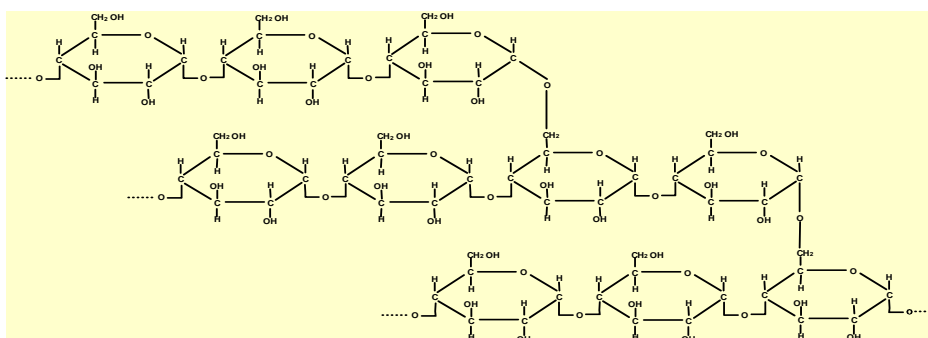


Helicale Amylose Structure Model

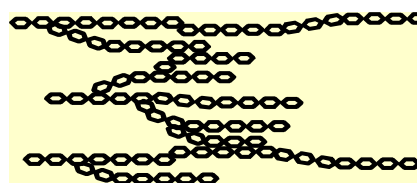


Basics:

Amylopectin Molecule



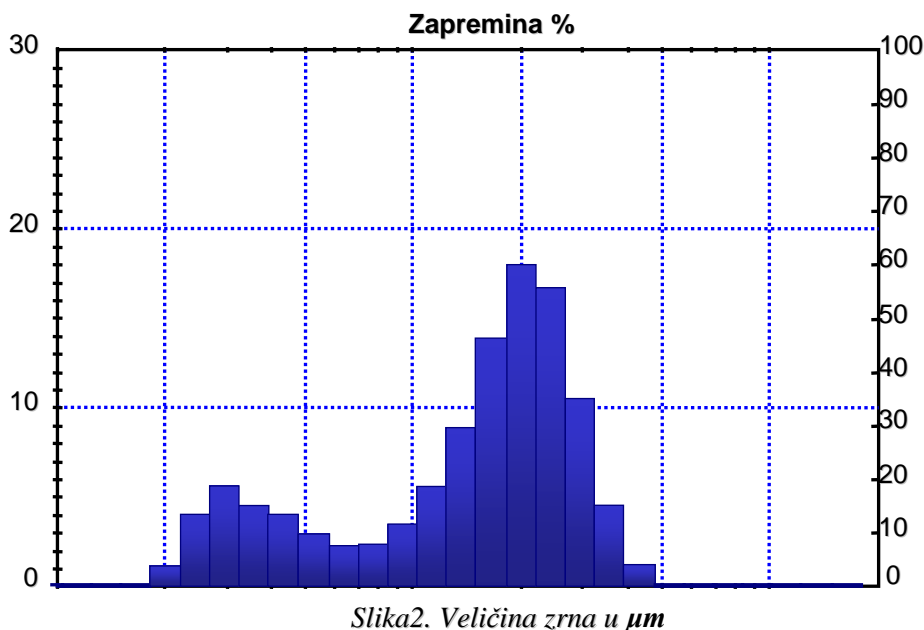
Amylopectin Structure Model



Slika1. Amiloza i amilopektin molekuli i strukturni model

Figure 1. Amylose i Amylopectin Molecule and Structure Model

Postoje dve veličine pšenične granule skroba: velika, tip A lentikularna (u obliku sočiva) granula cca 15-40 μm (srednji prečnik 20 μm); i mala, tip B sverna granula sa 1-10 μm (srednji prečnik 5 μm) [5]. (Slika 2.).



Slika2. Veličina zrna u μm
Figure 2. The size of grains μm

Oštećeni skrob

Tokom mlevenja, mala ali značajna količina (od 5 do 8%) granula skroba u brašnu je fizički uništena. Brzina adsorpcije vode za vreme proizvodnje testa i enzimske degradacije skroba raste sa porastom oštećenja [6].

Neskrobni polisaharidi (NSP)

Pšenica osim skroba sadrži i druge polisaharide. NSP su prisutni u zidovima ćelija endosperma i mekinjastim vlaknima koja se sastoje od arabinoksilanata (AX), celuloze i arabino-galaktan peptida (AGP). AX ima u najvećoj meri (od 1,5 do 2,5 % u brašnu) i vodom se mogu ekstrahovati (WE-AX, tipično 0,5% u brašnu), ili ne mogu ekstrahovati (WU-AX, tipično 1,5% u brašnu). WU-AX su veoma skloni da apsorbuju vodu. AGP se sastoji od velikih polisaharidnih delova (92-94%) kovalentno vezanih za amino-kiselinske peptide (6-8%) [7].

Masti

Pšenica sadrži oko 2% masti [8]. Prisutan je sličan nivo nepolarnih i polarnih masti. U zavisnosti od rastvaranja u specifičnim uslovima ekstrakcije, masti se mogu podeliti na skrobne masti i slobodne ili vezane neskrobne masti [9]. Neskrobne masti čine 75% ukupne masti brašna i prvenstveno se sastoje od triglicerida. Od ukupnih masti vezanih za skrob, 25% su uglavnom polarne i glavni sastavni delovi su lipofosfolipidi, naročito lipofosfatidilkolin (lizocitin). Pšenične masti su u interakciji sa proteinima u testu ili gluten sistemima [10]. Većina slobodnih neskrobnih masti se „vezuje“ za gluten u toku mešanja testa. Lipidi koji su čvrsto vezani u granulama skroba su uglavnom nedostupni sve dok se skrob ne želatinizira.

Martinov proces proizvodnje

U toku procesa proizvodnje pšeničnog skroba dolazi do izdvajanja određene količine otpadne vode koja se odlikuje sastavom karakterističnim za datu tehnologiju.

Brašno je u toku hidratacije suspendovano u vodenoj sredini, glutenski proteini aglomeriraju ili koaguliraju i nastaje obogaćena faza glutenskih proteina tj. gluten. Čestice glutenskih proteina se stabilizuju pomoću disulfidnih veza i sekundarnih veza, kao što su vodonična, jonska i druge vrste nekovalentnih veza. U toku mešanja testa, glutenski proteini se razvlače i

veze se prekidaju, a usled toga se stvaraju nove veze u toku mirovanja testa. Rezultat je glutenska mreža, mnogo jača od veza glutenskih proteina nastalih u suspenzijama brašna. Snažna aglomeracija u procesu stvaranja testa zove se „razvoj glutena“.

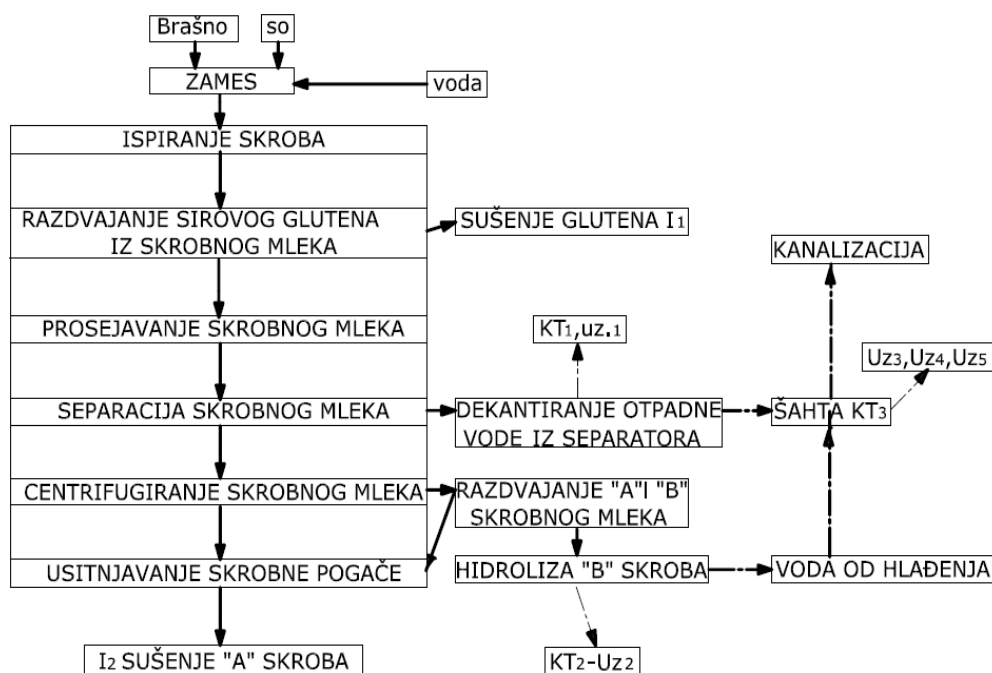
U prve tri faze procesa zames, ispiranje testa i prosejavanje skrobnog mleka, voda se isključivo koristi kao sirovina u zatvorenom ciklusu. U ovim fazama ona služi kao sredstvo za hidrataciju. U fazi ispiranja testa dolazi do grubog razdvajanja ugljenohidratne i proteinske komponente iz brašna. Sirovi gluten ide dalje na ekstrudiranje, sečenje, mešanje sa suvim glutenom i na kraju sušenje u struji toplog vazduha.

Skrobno mleko iz faze ispiranja ide na prosejavanja u rotacionim i vibracionim sitima, gde se uklanjaju u najvećem delu NSP komponente, transportuje pumpama do prihvatnih tankova iz kojih se kasnije šalje na separaciju.

Separacija se odvija uz prisustvo sveže vode, gde dolazi do izdvajanja teže i delom lakše frakcije skroba (A+B) i otpadne vode koja se sastoji od zaostale frakcije B skroba, pentozana, rastvornih proteina, kao i deo celuloznih komponenti iz brašna. Otpadna voda nastala u procesu separacije se skladišti u posebne tankove tj. taložnike. U njima se nakon izvesnog vremena vrši dekantovanje vode, a nastali talog se odvodi na hemisku razgradnju tj. enzimatsku hidrolizu.

Snimak stanja pogona i rezultati merenja

Separisano A+B skrobno mleko ide u proces centrifugiranja tj. dehidratacije, nakon centrifugiranja redukuje svoju vlagu na 40%, a dodatnim posipanjem suvim skrobom gubi još 5% od vlage, pre nego što dospe u fazu sušenja u pneumatskoj sušari. Iz sušare skrob izlazi sa max. vlagom od 14%. U procesu centrifugiranja druga tj. lakša frakcija B skroba u vidu skrobnog mleka se odvodi na enzimsko–termički tretman, hidrolizu sa komercijalnim enzimima. Nastala količina hidrolizovanog B skroba se meša sa hidrolizovanim delom koji potiče iz otpadne vode i kao celina odlazi u posebno skladište do isporuke. Navedena spojena hidrolizovana frakcija predstavlja podlogu za fermentaciju u proizvodnji bioetanola. Stručnim i strogo kontrolisanim radom uspelo se uravnotežiti kako kvalitet tako i kvantitet stvorene otpadne vode pri preradi pšeničnog brašna. Uvodjenje u rad savremenih centrifuga ide u prilog kako kvantitetu tako i kvalitetu otpadnih voda ove industrije, a direktno i materijalnom bilansu proizvodnje pšeničnog skroba. U narednom periodu će se tražiti još bolja, ekonomski isplativija rešenja u cilju: 1. izdvajanja B frakcije skroba; 2. proizvodnje skroba tehničkog kvaliteta – sušenjem; 3. proizvodnje raznih modifikata.



Slika 4. Šematski prikaz procesa proizvodnje pšeničnog glutena i skroba, sa označenim kritičnim tačkama i mestima uzorkovanja otpadne vode.

Figure 4. Schematic view of production of wheat gluten and starch, with marked critical points and places of sampling waste water

Na slici 4. šematski je prikazan proces proizvodnje pšeničnog glutena i skroba, sa označenim kritičnim tačkama i mestima uzorkovanja otpadne vode.

Postoji čak petnaest procesa za industrijsku proizvodnju pšeničnog skroba i vitalnog pšeničnog glutena od brašna i celog zrna, ali samo neki od tih procesa su rasprostranjeni u industriji [11]. Frakcionisanje celog jezgra često vodi do pogoršanja proizvodnje glutena, a nastaju kao rezultat nepovoljnih uslova obrade koji devitalizuju gluten. Proces mokrog mlevenja za odvajanje skroba i glutena direktno iz celog zrna je takođe usporen usled velike tendencije glutenskih proteina da se vezuju. Posledica ovoga je zapletenost glutenskih proteina sa mekinjastim sastojcima od kojih se proteini više ne mogu razdvojiti [12]. Iz tog razloga najrasprostranjenije metode za odvajanje skroba i glutena koriste pšenično brašno kao polaznu sirovinu (Martinov, Batter, Alfa-Laval/Raisio, Hidrociklon, HD proces i ostali manje razvijeni procesi). U Fidelinkinom pogonu za frakcionisanje pšeničnog skroba i vitalnog pšeničnog glutena iz pšeničnog brašna koristi se Martinov proces ili tzv. proces testa.

Ispitivanja otpadnih voda fabrike za proizvodnju pšeničnog skroba i vitalnog pšeničnog glutena („Fidelinka-Skrob“-Subotica) organizovana su u cilju da se utvrdi koliko je stvarno opterećenje otpadnih voda pri maksimalnoj uređenoj proizvodnji kao i da se utvrde količine i opterećenje u zavisnosti od primenjenih postupaka i metoda u proizvodnji, a sve sa težnjom da se smanji, na najmanju moguću meru, opterećenje otpadnih voda na osnovu raspoloživih tehnika. Istovremeno, cilj je da se na osnovu podataka o otpadnoj vodi utvrdi uticaj na životnu sredinu, kao i da se na osnovu veličine uticaja odredi primereni rok za uklanjanje svih navedenih nedostataka, koji će negativno uticati na sistem.

Uzorkovanje otpadnih voda je vršeno automatski, svakih 15 minuta u toku 24 časa. U toku ispitivanja beleženi su podaci o proizvodnji, kako bi se utvrdila mesta gde nastaju najopterećenije otpadne vode (kritične tačke). Istovremeno, ispitivanja su usmerena u pravcu obezbeđivanja podataka o proizvodnji da bi se utvrdilo najmanje moguće opterećenje otpadnih voda sa sadašnjom raspoloživom tehnikom.

Tokom uzorkovanja napravljeni su sledeći uzorci:

1. Kompozit pika, otpadna voda iz separatora
2. Dnevni kompozit (24-časovni uzorak)
3. Kompozit bez otpadne vode u piku (bez vode iz separatora)
4. Mešavine skroba i vode iz separatora

Manometarska metoda ISO 5815 je korišćena za određivanje parametra BPK₅ na manometaru BOD SYSTEM 6, VELP Scientifica- Italija, a vrednost Immhoff-a (taložive materije) po APHA-AWWA-VWEF standardu 1998, referenca 2710C.

Na osnovu podataka količine otpadnih voda izračunato je organsko opterećenje otpadnih voda, za vreme ispuštanja vode iz separatora, 24 časovni kompozit i kompozit kada nije ispuštana voda iz separatora. Na osnovu podataka analize dinamike nastanka otpadnih voda u procesu proizvodnje pšeničnog skroba i vitalnog pšeničnog glutena utvrđeno je da najmanja količina organskog opterećenja je prisutna kada se voda koja nastaje u procesu separacije skroba podleže taloženju, gde nastala relativno taloživa masa ide na hidrolizu, a dekantirana voda u kanalizacioni sistem.

ZAKLJUČAK

Dobijene vrednosti za kvalitet otpadne vode se odnose na optimalnu proizvodnju, niže vrednosti se ne mogu ostvariti sa postojećom tehnologijom.

U svakom slučaju, količina i kvalitet otpadnih voda, ove pilot-plant proizvodnje, ne predstavlja problem recipijentu u kojem se izliva, uz dobro vođenje procesa, mere kontrole i konstantnost tržišta hidrolizovane tzv. lake frakcije B skroba, kao dodatne sirovine za proizvodnju bioetanola.

Izdvojena ugušćena masa može se koristiti za uzgoj kvasca ili neku drugu biološku transformaciju. Moguće je i taložiti je, a gornji sloj rasprskavati po njivi. Ugušćena masa može se dodavati u hranu za životinje, a razmatra se proizvodnja biorazgradljive plastike. Pragmatični program zaštite i kontrole, delimično zasnovan na kriterijumu kvaliteta efluenta, predstavlja kompromis koji obezbeđuje postepeno i kontinualno poboljšanje kvaliteta površinskih voda. Radi lakše i efikasnije organizacije kontrole emisije potrebno je zakonski osnažiti i uspostaviti standarde za prihvatljiv kvalitet efluenta kao minimalni zahtev [13].

U slučaju planiranja povećanja kapaciteta proizvodnje potrebno je razmotriti mogućí predtretman otpadne vode koji bi omogućio propisane vrednosti organskog opterećenja. Izgradnja predtretmana otpadne vode zahteva značajna sredstva i zahteva višegodišnju izgradnju. Moguća primenjena tehnologija je anaerobni tretman, sa završnom obradom na centralnom gradskom postrojenju.

LITERATURA

1. Nježić, Z.; Hodolić, J.; Stević, M., 2006. Waste separation in the city of Novi Sad, Engineering of Environment Protection TOP 2006, Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Production Engineering, 28 - 30 June, 361- 366, ISBN 80-227-2436-X.
2. Osborne T.B., 1924. The Vegetable Proteins. Longmans & Green, London
3. Veraverbeke W.S., Delcour J.A., 2002., Wheat protein composition and properties of wheat glutenin in relation to breadmaking functionality. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 42, 179-208.
4. Goesaert H., Brijs K., Veraverbeke W. S., Courtin C. M., Gebruers K., Delcour J. A., 2004., Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. Trends in Food Science and Technology, in press.
5. Lineback D.R., Rasper V.F., 1988. Wheat carbohydrates. In: Pomeranz, Y. (Ed.). third ed Wheat, Chemistry and Technology, vol. 1. AACC, St Paul, MN, PP. 277-372.
6. Hosney R. C., 1994. Principles of Cereal Science and Technology, second ed. Association of Cereal Chemists, St Paul, MN.
7. Van den Bulck, K. Loosveld, A.-M.A., Courtin C.C., Proost P., Van Damme, J. Robben, J. Mort, A. Delcour, J.A., 2002. Amino acid sequence of wheat flour arabinogalactan-peptide, identical to part of grain softness protein GSP-1 leads to improved structural model, Cereal Chemistry 79, 329-331.
8. Eliasson A.C., Larsson K., 1993. Cereals in Bread making, A Molecular Colloidal Approach. Marcel Dekker, New York.
9. Belitz H.-D., Grosch W., 1999. Food Chemistry. Springer, Berlin. Kempf W., Röhrmann C., 1989., Process for the industrial production of wheat starch from whole wheat. In: Pomeranz, Y. (Ed.). Wheat is Unique: Structure, Composition, Processing, End-use Properties, and Products. AACC, St Paul, MN, 521-540
10. Chung O.K., 1986., Lipid-protein interactions in wheat flour, dough, gluten, and protein fractions. Cereal Foods World 31, 242-256.
11. Kempf W., Röhrmann C., 1989., Process for the industrial production of wheat starch from whole wheat. In: Pomeranz, Y. (Ed.). Wheat is Unique: Structure, Composition, Processing, End-use Properties, and Products. AACC, St Paul, MN, 521-540.
12. Meuser F., Althoff, H. Huster, 1989. Developments in the extraction of starch and gluten from wheat flour and wheat kernels. In: Pomeranz, Y. (Ed.). Wheat is Unique: Structure, Composition, Processing, End-use Properties, and Products. AACC, St Paul, MN, PP. 479-499.
13. Nježić, Z.: Problem of Environment Protection in the Processes of Starch and Proteins Separation from Wheat Flour, I International Eco-Conference , V Safe Food, Novi Sad, 24-27 September 2008



THE USE OF ALTERNATIVE FUELS IN CEMENT INDUSTRY FROM THE ENVIRONMENTAL ASPECTS

UPOTREBA ALTERNATIVNIH GORIIVA U CEMENTNOJ INDUSTRIJI SA ASPEKTA ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

Bojana Tot*, Svjetlana Jokanović*, Bojan Batinić*, Nemanja Stanisavljević*

*Fakultet tehničkih nauka, Departman za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, Novi Sad, Srbija

Abstract

The production process of cement requires large amount of energy and that leads to significant exploitation of conventional fuels. Brown coal and hard coal are the predominant sources of energy in cement industry. Taking into account the environmental burden that results from burning coal, it is analyzed use of different alternative fuels in the cement industry. Under adequate conditions, waste materials such as tyres, waste oils, municipal solid waste, solvents and biomass can be used as supplementary fuel in cement plants. In this paper is shown that reduction of the use of fossil fuels such as coal and increased use of alternative fuels have positive effects on the environment.

Key words: alternative fuel, waste, cement industry, environmental engineering

Izvod

Proces proizvodnje cementa zahteva veliku količinu energije što dovodi do značajne eksploatacije konvencionalnih vrsta goriva. Mrki i kameni ugalj predstavljaju glavni izvor energije u cementarama. Uzimajući u obzir opterećenje životne sredine koje je rezultat sagorevanja uglja, analizira se korišćenje različitih vrsta alternativnih goriva u cementnoj industriji. Pod adekvatnim uslovima, otpadni materijali kao što su gume, otpadna ulja, komunalni čvrst otpad, rastvarači i biomasa mogu da se koriste kao dopunsko gorivo u cementarama. U radu je pokazano da smanjenje upotrebe fosilnih goriva u cementnoj industriji kao što je ugalj i povećanje upotrebe alternativnih goriva imaju pozitivan efekat na životnu sredinu.

Ključne reči: alternativno gorivo, otpad, cementna industrija, zaštita životne sredine

1.UVOD

Sve veća cena fosilnih goriva nameće potrebu za njihovu delimičnu zamenu jeftinijim gorivima. Supstitucija fosilnih goriva sa alternativnim gorivom predstavlja dobro razvijenu praksu u mnogim zemljama, u kojima se ona koriste već duže od 30 godina.

Proizvodnja cementa ima veoma visoku potrebu za energentima, koji obično iznose 30-40% od ukupne cene proizvoda (bez kapitalnih troškova) [1]. Tradicionalno, primarno gorivo je ugalj, ali širok spektar drugog goriva je takođe u upotrebi, uključujući koks, prirodni gas i naftu. Pored ovog goriva, razne vrste otpada je moguće koristiti kao gorivo.

Konvencijalna (fosilna) goriva se sve više zamenjuju alternativnim gorivom kako bi se povećala produktivnost i smanjili troškovi. Korišćenje ovih goriva zahteva posedovanje posebnih dozvola za njihovo spaljivanje. Cementne rotacione peći rade sa optimalnim mogućim nivoom

viška kiseonika kako bi se gubitak toplote držao na najmanjoj mogućoj meri. To zahteva vrlo ujednačeno i pouzdano merenje goriva kao i uslov da je gorivo prisutno u obliku koji omogućava lako i potpuno sagorevanje. Navedene uslove ispunjavaju sva fosilna i alternativna goriva ukoliko su u obliku praha (sitnog grumenja), tečnosti ili gasa. Zato glavni unos goriva koji se unosi u rotacionu peć mora biti te vrste. Opseg goriva je izuzetno širok.

2. ODGOVARAJUĆA ALTERNATIVNA GORIVA

Troškovi energije i ekološki standardi podstiču proizvođače cementa širom sveta da se proceni u kojoj meri konvencionalna goriva mogu biti zamenjena alternativnim gorivima.

Otpadni materijal koji se obično koristi kao gorivo uključuje sledeće: gume, mesno i koštano brašno, palmino ulje, kokošije đubre, bioetanol, piljevina, plastika, otpadno ulje, otpadno drvo, papir, kanalizacioni mulj, otpadna ulja, rastvarači.

Da biste mogli da koristite u fabrici cementa bilo koje od ovih goriva potrebno je znati sastav goriva. Izbor je obično zasnovan na ceni i dostupnosti. Energija i sadržaj pepela u gorivu su takođe važni, kao i vlaga i sadržaj isparljivih komponentata. Alternativna goriva su u upotrebi već više od 10 godina i dobijaju sve veći udeo u globalnom energetsom tržištu.

2.1 Alternativna goriva prema kriterijumu CSI

Prema kriterijumu CSI iz 2005. godine, u alternativna goriva spadaju:

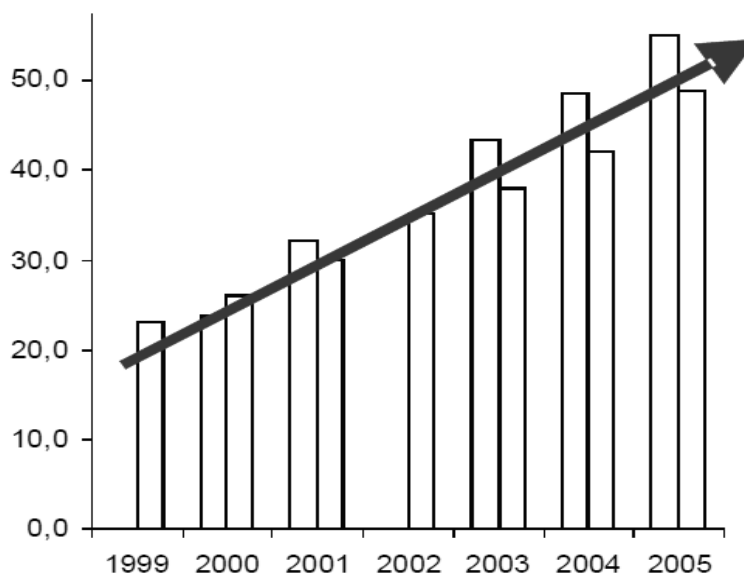
- Korišćene automobilske gume
- Mesno i koštano brašno, životinjska mast
- Plastične mase
- Otpad od ambalaže
- Drveni otpad, piljevina
- Papir i karton
- Kanalizacioni mulj, mulj iz proizvodnje papira
- Poljoprivredni i organski otpad
- Uljani škrljci
- Ostaci destilacije
- Koks hemijskog porekla
- Otpadna ulja, zauljena voda
- Korišćeni rastvarači.

Prema istom kriterijumu, urađena je i negativna lista otpadnog materijala koji se ne sme koristiti u cementnim pećima pod bilo kojim okolnostima. Na negativnoj listi se nalaze:

- Nuklearni otpad
- Otpad koji sadrži azbest
- Elektronski otpad
- Eksplozivi
- Drvo tretirano bakrom, arsenom, hromom itd.
- Mineralne kiseline
- Infektivni medicinski otpad
- Hemijsko ili biološko oružje namenjeno za uništenje
- Kompletne baterije
- Nepoznati ili nespecificirani otpad.

Tabela 1: Iskorišćenje alternativnih goriva u industriji cementa u Evropi (2002)

<i>Alternativna goriva</i>	<i>Količina u kT/y</i>	<i>Energija u TJ</i>	<i>Udeo supstitucije</i>
Životinjska kaša&koštana kaša&životinjska masnoća	760	15000	2.0%
Gume	500	13200	1,8%
Ostali hazardi	360	6500	0,9%
Plastika	210	5000	0,7%
Papir/karton/drvo/	180	2800	0,4%
Impregnirana piljevina	165	1900	0,3%
Ugljena emulzija	110	1650	0,2%
Kanalizacioni mulj	100	970	0,1%
Fine čestice/anode/hemijski koks	90	1600	0,2%
RDF	40	530	0,1%
Škriljci/uljani škriljci	15	130	<0,1%
Otpad od pakovanja	12	260	<0,1%
Poljoprivredni & organski otpad	10	170	<0,1%
Drugi ne hazardi	730	14100	1,9%
Međuzbir čvrstih goriva (75%)	3282	63810	8,5%
Otpadna ulja i zauljena voda	380	13500	1,8%
Rastvarači i drugo	260	3900	0,5%
Druga hazardna tečna goriva	170	4300	0,6%
Međuzbir tečnih goriva	810	21700	2,9%
Ukupno	4092	85510	11,4%



Slika 1: Korišćenje alternativnih goriva u cementnoj industriji u Nemačkoj u periodu od 1999 do 2005. [2]

Prema podacima evropskiog cementog udruženja, CEMBUREAU udeo alternativnih goriva koja se koriste u pećima klinkera između 1990 i 1998 u pojedinim zemalja bili su sledeći: Belgija-18%, Francuska-52,4%, Italija 4.1%; Portugalija-1.3%, Španija-1%, Švedska-2%, Švajcarska-25%, Češka- 9,7%, Velika Britanija-20%, Nemačka-15%, Poljska-1,4%. [3]

3. SAGOREVANJE ALTERNATIVNIH GORIVA U CEMENTARAMA

Uopšteno otpad se smatra pogodnim jedino ako ima dovoljnu kalorijsku vrednost da bi se mogao smatrati alternativnim gorivom. Prema Nemačkim uredbama toplotna moć od 11 MJ/kg predstavlja prag iznad kojeg otpad može da se razmatra kao izvor energije (ova toplotna vrednost otpada se mora dobiti bez mešanja sa drugim materijalima). Otpadne gume koje imaju visoku toplotnu moć predstavljaju važnu vrstu alternativnog goriva i primenjuju se u industrijama cementa u mnogim zemljama. [4]

Cementare koje koriste alternativno gorivo dobijeno iz otpada su postavile sopstvene standarde [5], npr. Poljske Lafarge cementare istakle su sledeće zahteve:

- kalorijska vrednost preko 14 MJ/kg (nedeljni prosek) i 11,7 MJ/kg (dnevni prosek);
- sadržaj hlora manji od 0,2 %;
- sadržaj sumpora manji od 2,5 %;
- sadržaj PCB-a manji od 50 ppm;
- sadržaj metala manji od 2500 ppm;
- živa manje od 10 ppm;
- kadmijum + talijum + živa manji od 100 ppm.

Alternativna goriva u cementnoj industriji su klasifikovana od strane CEMBUREAU (The European Cement Association) i u zavisnosti od agregatnog stanja, gasovito, čvrsto i tečno gorivo se deli u 5 kategorija:

- gasovita AG (gas iz koksara, rafinerija i procesa pirolize, zemni gas),
- tečna AG (niskohlorni rastvarači, sredstva za hlađenje i podmazivanje, biljno ulje i masti),
- praškasto i granulirano AG (drvo, opiljci od rezanja, suvi mulj iz prešistača otpadnih voda, granulirana plastika, životinjski ostaci, otpaci od hrane, sitno seckane gume),
- kabasti otpad AG (raskomadane gume, gumeni i plastični otpad, drvo, organski otpad),
- krupni otpad AG (cele auto-gume, plastične bale, materijal u buradima i kontejnerima).

Za većinu parametara tretiranog komunalnog čvrstog otpada koncentracija teških metala je niža od dozvoljenih za alternativna goriva u Evropi (tabela 2). Arsen je jedini izuzetak prekoračenja dozvoljenih granica. Visoke koncentracije aluminijuma i gvožđa u materijalima je čak i korisno za proizvodnju cementa, koja treba ove metale kao sirovine za klinker. Najkritičniji metal, živa je u dozvoljenim granicama za alternativna goriva.

Tabela 2: Maksimalan sadržaj teških metala u alternativna gorivu u Evropi

Parametar (mg/kg)		Sadržaj teških metala	
		Prosečno	Maksimalno
Kadmijum	Cd	4	9
Talijum	Tl	1	2
Živa	Hg	0.6	1.2
Antimon	Sb	50	120
Arsen	As	5	13
Olovo	Pb	70-190	200-400
Hrom	Cr	40-125	120-250
Kobalt	Co	6	12
Bakar	Cu	120-350**	300-700**
Mangan	Mn	50-250	100-500
Nikl	Ni	50	100
Vanadijum	V	10	25
Kalaj	Sn	30	70

4. GRANIČNE VREDNOSTI EMISIJE POLUTANATA

Za fabrike cementa, emisije polutanata u vazduh su posebno definisane u Aneksu II EU direktive 2000/76/EC. Za sve polutante čija vrednost nije tabelarno propisana u Aneksu II, primenjuje se pravilo mešanja za utvrđivanje dozvoljene koncentracije emisije u vazduh. [7]

U tabeli 3 su date dnevne srednje vrednosti (za kontinualno merenje). Merni periodi su definisani u članu 7. Direktive. Sve vrednosti direktive su date u mg/m³, osim za dioksine i furane, za koje su date u ng/m³. U smislu ovog Aneksa, polučasovne srednje vrednosti su potrebne samo radi izračunavanja srednje dnevne vrednosti. Rezultati merenja se moraju svesti na referentne uslove (temperatura 273 K, pritisak vazduha 101,3 kPa, i 10% kiseonika suv gas).

Tabela 3. – Granične vrednosti emisije polutanata po direktivi 2000/76/EC

Polutant	Koncentracija (mg/m ³)
Prašina	30
HCl	10
HF	1
NO _x za postojeće fabrike	800
NO _x za nove fabrike ⁽¹⁾	500
Cd+Tl	0,05
Hg	0,05
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0,50
Dioksini i furani	0,10

⁽¹⁾Za primenu granične vrednosti za NO_x, postojeća cementna peć koja ima dozvolu u skladu sa postojećim zakonodavstvom EU i koje su počele sa spaljivanjem otpada posle 28 decembra 2005 ne smatraju se novim fabrikama

Usled navedenih karakteristika, upotreba komunalnog otpada kao goriva u cementnim pećima predstavlja poželjniju metodu rešavanja problema komunalnog otpada nego programi regeneracije ili recikliranja.

Postoje tri glavna faktora koji podržavaju i podstiču korišćenje komunalnog otpada kao goriva u procesima sagorevanja:

- Evropske Direktive o deponijam zabranjuju odlaganje otpada sa visokom toplotnom moći. Zato se trebaju pronaći alternativni načini za tretiranje takvih frakcija otpada. Ko-insineracija je samo jedan od načina.
- Prema Kjoto protokolu, emisija gasova staklene bašte treba da se smanji širom sveta. Ko-insineracija frakcija otpada kao zamena za konvencionalna goriva mogu biti jedan od načina za smanjenje emisije gasova staklene bašte.
- Liberizacija energetskog tržišta intezivira ekonomski pritisak na proizvođače/potrošače energije. Ko-insineracija otpada otvara nove mogućnosti u poslovanju što čini rad postrojenja za spaljivanje ekonomski više privlačnim [6]

5. EKOLOŠKE I EKONOMSKE PREDNOSTI KORIŠĆENJA ALTERNATIVNIH GORIVA U CEMENTNIM PEĆIMA

Ekološke prednosti kod upotrebe otpada u cementnim rotacionim pećima su:

- visoke temperature u peći (1800-2000°C) garantuju potpuno sagorevanje otpada;
- dugo zadržavanje temperature u peći iznad 1100°C, dužina rotacione peći garantuje da će se temperatura u njoj zadržati iznad 1100°C duži period;
- oskudnost prirodnih goriva - sagorevanje goriva za dobijanje energije osim što čuva fosilna goriva, ima veliki toplotni kapacitet, a dug proces garantuje termičku stabilnost i ne zahteva instalaciju dodatnih gorionika, gašenje peći automatski prekida unos otpada ili bilo kog drugog goriva u peć, a temperatura u peći se zadržava na nivou od 1000°C preko jednog časa;
- ostatak (pepeo) nakon sagorevanja ne postoji – biva ugrađen u klinker;
- alkalni uslovi u toku kalcinacije klinkera ograničavaju emisiju kiselih gasova zbog alkalnih reakcija unutar peći;
- ne postoji značajna razlika u emisiji gasova, bez obzira na zamenu goriva - merenja su pokazala da nema razlike u emisiji gasova bez obzira da li se loži samo ugalj ili kombinacija uglja sa alternativnim gorivom;
- mala investicija - investicija u rotacionu peć da bi mogla da koristi otpad kao gorivo je minimalna u odnosu na izgradnju postrojenja sa spaljivanje otpada.

Proizvodnja cementa zahteva veliku količinu toplote za proces sinterovanja. Standardno korišćena goriva u industriji cementa su prirodni gas, lož ulje, razne vrste uglja i pet-koks. Sagorevanjem fosilnog goriva visoke toplotne moći, u kombinaciji sa alternativnim gorivima može se dobiti neophodna količina toplote za proces sinterovanja.

Zavisno od vrste alternativnog goriva koje se koristi, može se postići zamena i do 80% fosilnog goriva.[1] Pri korišćenju alternativnih goriva za proizvodnju klinkera u industriji cementa, pored ekonomskih efekata, javljaju se i druge važne povoljnosti:

- redukcija emisije CO₂,
- očuvanje izvora neobnovljivih fosilnih goriva,
- sagorevanje bez generisanja novog otpada-pepela,
- bez promene emisije otpadnih gasova,
- opasne materije se uništavaju tokom procesa sagorevanja, na temperaturi sinterovanja,
- visoka toplotna efikasnost,
- uklanjaju se velike količine otpada sa deponija,
- visokokoristan ekološki balans.[8]

6. ZAKLJUČAK

U radu je pokazano da smanjenje upotrebe fosilnih goriva u cementnoj industriji kao što je ugalj i povećanje upotrebe alternativnih goriva imaju pozitivan efekat na životnu sredinu.

Sagorevanje alternativnih goriva u fabrici cementa je bezbedan način korišćenja otpada, koji je i ekološki i profitabilan za industrijska postrojenja i društvo. Iako fabrika cementa i same ne proizvode otpada, koriste otpad od drugim granama industrije kao alternativno gorivo. Ovo je moguće zahvaljujući tehnološkim uslovima u rotacionim pećima.

Mnogo godina iskustva su pokazala da je korišćenje alternativnog goriva u fabrici cementa ekološki i ekonomski opravdano. Upotreba alternativnih goriva će pomoći smanjivanju troškova proizvodnje cementa. Zamenom fosilnih goriva za alternativna goriva će pomoći da se smanje troškovi energije, obezbediće prednost fabrikama cementa koje koriste ovaj izvor energije. Osim toga, zahvaljujući upravljanju otpadom, manje otpada će morati da budu bačeno, ili spaljeno, što će značiti manje damping lokacija. Upotreba alternativnog goriva će dovesti do pozitivnih efekata na životnu sredinu i istovremeno će eliminisati potrebu za odlaganjem otpada, i zavisnost od upotrebe fosilnih goriva.

LITERATURA

- [1] Substytucja paliww piecach do wypalania klinkieru cementowego. Przegląd sytuacji ws'wietle propozycji Dyrektywy Unii Europejskiej dotycz,cej spalania niebezpiecznych odpadów. Opracowane przez Enviromental Resources Management, 1994.
- [2] Morten Kyhnau Hansen, *Possibilities for the use of alternative fuels in the cement industry*, Denmark, 2008.
- [3] Eugeniusz Mokrzycki, Alicja Uliasz- Bochen' czyk, *Alternative fuels for the cement industry*, Elsevier Science, Applied Energy 74 (2003) 95–100
- [4] Atif Munir , *Alternative Fuels and the Cement Industry* , Pakistan
- [5] Eugeniusz Mokrzycki, Alicja Uliasz- Bochenczyk, Mieczyslaw Sarna *Use of alternative fuels in the Polish cement industry*, Applied Energy 74 (2003) 101–111
- [6] Sinisa Fenjac, Milica Radulovic and Nemanja Stanisavljevic , Svjetlana Jokanovic, *Usage of dangerous waste in the cement kiln: possibilites and results* , ISWA Beacon 2010, Novi Sad Serbia
- [7] *Environmental Benefits of Using Alternative Fuels in Cement Production*, CEMBUREAU, N° Editeur: D/1999/5457/February
- [8] *Alternative fuels in cement manufacture*. Technical and environmental review. Brussels: Cembureau, 1997.
- [9] Goran Vujić et al, EIA WO Study, Faculty of Technical Sciences
- [10] Ashley Murray, Lynn Price, *Use of Alternative Fuels in Cement Manufacture: Analysis of Fuel Characteristics and Feasibility for Use in the Chinese Cement Sector*, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, June 2008.
- [11] *Alternative fuels in cement manufacture*, The European Cement Association. Rue d'Arlon 55 – B-1040 Brussels



RECYCLING AS THE SOURCE OF THE NATIONAL ECONOMY SUSTAINABILITY

RECIKLAŽA KAO IZVOR ODRŽIVOSTI NACIONALNE EKONOMIJE

Gordana Kokeza¹, Snežana Urošević²

¹ University of Belgrade, Faculty of Tehnology and Metallurgy, Belgrade

² University of Belgrade, Technical Faculty in Bor

¹ Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd,

² Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

gkokeza@tmf.bg.ac.rs; surosevic@tf.bor.ac.rs

Abstract

The successful business operations in modern economy conditions implies meeting the technical-technological, economic and ecological requirements in accordance with the sustainable development concept. This concept implies the maximum rationalisation in the utilisation of limited resources, environment protection, fulfilment of the economic criteria as well as the compliance with social demands. Recycling has great influence on the sustainable economy concept. Recycling contributes to the realisation of appropriate economic results by creating new use value of the recycling products, and by employing the new workers as well as by influencing on the decrease of import of the deficient raw materials. In this sense, this paper examines recycling as the sustainable development source, pointing out that the increase of recycling rate and technological recycling level influence on the increase of sustainable development of the national economy. Particularly important role in this process has a society community, by using the appropriate education and informing process, and legal act. In this way, the responsibility to reuse, recycle and dispose the product should take both the producers and consumers as well as the entire society community.

Key words: environment protection, recycling, sustainable development, economy development

Izvod

Uspešno poslovanje u savremenim uslovima privređivanja podrazumeva zadovoljenje kako tehničko-tehnoloških, tako i ekonomskih i ekoloških kriterijuma, koji su u skladu sa konceptom održivog razvoja. Dati koncept podrazumeva maksimalnu racionalnost korišćenja ograničenih resursa, zaštitu životne sredine, ispunjenost ekonomskih kriterijuma kao i poštovanje socijalnih zahteva. U konceptu održivog razvoja veoma veliki značaj ima reciklaža. Reciklaža doprinosi realizaciji odgovarajućih ekonomskih rezultata na taj način što se ovim procesom stvara nova upotrebna vrednost proizvoda reciklaže, zatim tako što omogućava zapošljavanje novih radnika, kao i kroz uticaj na smanjenje uvoza deficitarnih sirovina. Najveći doprinos reciklaže ogleda se, pre svega, u njenom doprinosu očuvanju životne sredine. U tom smislu, u radu se proučava reciklaža kao izvor održivog privrednog razvoja, pri čemu se ističe da povećanje stope reciklaže i tehnološkog nivoa reciklaže utiče na povećanje nivoa održivog razvoja nacionalne ekonomije. Posebno značajnu ulogu u datom procesu ima društvena zajednica, i to odgovarajućom edukacijom, informisanjem i zakonskom regulativom. Odgovornost za ponovnu upotrebu, reciklažu i odlaganje proizvoda trebalo bi da snose kako proizvođači i potrošači, tako i cela društvena zajednica.

Cljučne reči: zaštita životne sredine, reciklaža, održivi razvoj, privredni razvoj

UVOD

Zaštita i očuvanje životne sredine jesu jedan od najznačajnijih zadataka čovečanstva od čijeg ispunjenja će umnogome zavisiti i njegova budućnost i opstanak. Na uspešnost ispunjenja datog zadatka u znatnoj meri uticaće formiranje i produbljivanje svesti i potrošača i proizvođača o značaju i ozbiljnosti očuvanja i zaštite životne sredine. Jedna od metoda zaštite i očuvanja životne sredine jeste reciklaža. Sa stanovišta očuvanja energije i sirovina reciklaža predstavlja najpoželjniji način tretmana otpada. Njen doprinos zaštiti životne sredine ogleda se u smanjenju ekološkog zagađenja, u smanjenju količine otpada kao i u uštedi sirovinskih resursa.

Veoma dinamičan privredni i društveni razvoj u prethodnom veku, pored nesumljivih prednosti, ostavio je i mnoge negativne posledice, koje se tiču, pre svega, narušavanja ravnoteže u prirodnoj sredini, uslovljenog prekomernim i neracionalnim trošenjem prirodnih resursa kao i zagađenjem prirodne sredine štetnim otpadnim materijama. Ozbiljnost ekoloških poremećaja uslovlila je da zaštita i unapređenje životne sredine postanu jedna od prioritarnih aktivnosti savremene organizacije, kako bi se razvoj realizovao na održivom nivou. Da bi se postigao održivi razvoj koji je u skladu sa potrebama i ograničenjima prirode, a za koji se opredelio savremeni svet na Konferenciji o životnoj sredini održanoj 1992. godine u Rio de Žaneiru, ocenjeno je da je potrebno uspostaviti adekvatnu vezu između ekonomske politike i unapređenja životne sredine na svim nivoima društvenih zajednica i u svim sektorima privrede i neprivrede i integrisati ih u savremene tokove. Kriza u sektoru sirovina i energije sedamedestih godina prošlog veka bila je prvo upozorenje da je dosadašnji koncept privrednog razvoja neodrživ. Na datu činjenicu prvo su reagovale razvijene zemlje donošenjem programa štednje i racionalnog korišćenja primarnih resursa, kao i programa konzervacije mineralnih sirovina i energije. U okviru tih aktivnosti korišćenje otpadnih sirovina zauzima posebno mesto. Recikliranjem se štite prirodni resursi i ostvaruju se značajni društveni efekti, čime se realizuju širi društveni interesi, koji se ogledaju, pre svega, u očuvanju i zaštiti životne sredine.

Koncept održivog razvoja u znatnoj meri oslanja se na sekundarne resurse. Saznanje o iscrpljenosti prirodnih resursa i o neophodnosti njihovog racionalnog korišćenja, uslovlilo je novi pristup koncipiranju budućeg privrednog razvoja. On se zasniva na dugoročno održivom razvoju kao i na ostvarenju visokog stepena stabilnosti u poslovanju.

Rast i razvoj privrede, uvođenje novih procesa i proizvoda i stalni rast gradskog stanovništva, uslovljavaju stvaranje velikih količina otpadnog materijala iz domaćinstava i industrije, kao i neophodnost njihovog iznošenja i odlaganja. Količina i struktura otpadnog materijala u naseljima zavise od kulture življenja kao i od vrste industrije. Najčešći sastojci otpada iz naseljenih mesta su papirni proizvodi, otpaci hrane, plastika, metal, guma, tekstil, staklo kao i specijalni industrijski otpad. Da otpadni materijal ne bi dodatno zagađivao životnu sredinu, neophodno je preduzeti odgovarajuće mere njegovog odlaganja, saniranja i dalje prerade, tj. reciklaže, i to na odgovarajući način. Tome doprinosi upravljanje čvrstim otpadom koji se može definisati kao skup upravljačkih aktivnosti kojima se utiče na nastajanje, čuvanje, sakupljanje, transfer i transport, procesiranje i odlaganje čvrstog otpada. Datu oblast neophodno je uskladiti sa odgovarajućim principima zdravstvenog stanja društva, ekonomije, inženjerstva, konzervacije, estetike kao i sa razmatranjima vezanim za životnu sredinu [1].

Globalno posmatrano, najveća korist reciklaže ogleda se u zaštiti i očuvanju životne sredine. Međutim, neophodno je istaći i činjenicu da reciklaža predstavlja privrednu aktivnost koja može imati i znatne ekonomske efekte. Reciklažom se dobijaju mnogi proizvodi koja se koriste kao sirovine za proizvodnju finalnih proizvoda (razni metali), zatim kao energetska goriva kao i gotovi proizvodi namenjeni finalnoj potrošnji. Potreba za datim proizvodima realno postoji, pa je njihova proizvodnja tehničko-tehnološki i društveno-ekonomski višestruko opravdana.

Koristi koje se postižu sakupljanjem i preradom sekundarnih sirovina, a koje su u skladu sa ostvarivanjem koncepta održivog razvoja ogledaju se u sledećem:

- Zaštiti i čuvanju primarnih resursa,

- Proizvodnji korisnih upotrebnih dobara,
- Očuvanju zdrave životne sredine i
- Ostvarivanju povoljnih ekonomskih efekata.

Jedan od osnovnih ciljeva reciklaže jeste zaštita i očuvanje raspoloživih primarnih resursa, pre svega neobnovljivih, od njihovog daljeg iscrpljivanja. Do sada su na tom polju postignuti značajni rezultati. Realno je očekivati da se takav trend nastavi i u budućnosti. Ovo tim pre što se u mnogim zemljama, pre svega nerazvijenim, malo uradilo na polju reciklaže, a mogućnosti za to su velike.

Prema trenutnom stanju, domaća privreda u oblasti reciklaže neće još dugo dostići nivo visokorazvijenih zemalja. Međutim, u početnoj fazi neophodno je evidentirati količine i lokacije reciklabilnog materijala, istražiti mogućnosti njegovog regionalnog sakupljanja, sortiranja, transporta, tretmana ili odlaganja, kao i utvrditi uslove postupanja sa tim materijalom na način koji je najmanje rizičan za ljudsko zdravlje i životnu sredinu.

1. GLAVNE ODLIKE KONCEPTA ODRŽIVOG RAZVOJA

Jedan od osnovnih koncepata ekonomije prirodnih resursa i životne sredine jeste koncept održivosti ili održivog razvoja. Uprkos različitim interpretacijama koje se u literaturi mogu naći, ovom konceptu danas pripada centralno mesto u razmatranju dugoročne perspektive opstanka i napretka čovečanstva.

Održivost ili održivi razvoj, jeste suštinski preduslov i krajnji cilj efikasne organizacije brojnih ljudskih aktivnosti na Zemlji. Razlozi za to leže u mogućim odgovorima na pitanje zašto ekonomska aktivnost mora biti održiva. Na prvom mestu, postoje moralni razlozi da današnja generacija ostavi potomstvu u nasleđe bar podjednake šanse za razvoj kao što ona ima sada. Druga grupa razloga za održivi razvoj je ekološke prirode. Naime, ako priroda predstavlja vrednost sama po sebi, tj. ako očuvanje biodiverziteta ili zaliha prirodnih resursa ima opravdanje u stavu da je čovek samo deo prirode, te da nema prava da je nepovratno menja, onda je svaki vid ekonomske aktivnosti kojim se narušava diverzitet živog sveta ili bogatstvo resursa, neprihvatljiv. Kao treći mogući razlog za opravdanje koncepta održivosti, može se navesti ekonomski argumenat da je održivi razvoj ujedno i efikasniji način privređivanja. Drugim rečima, nepoštovanje koncepta održivosti vodi ka neefikasnom privrednom razvoju, u smislu sve većeg rasipanja resursa i energije, tj. tendencije dugoročnog pogoršanja odnosa inputa – outputa u globalnim razmerama. Održivi razvoj je, prema tome, onaj razvoj koji uspostavlja skladan odnos između ekologije i ekonomije, kako bi se prirodno bogatstvo naše planete sačuvalo i za buduće naraštaje. Može se reći da održivi razvoj predstavlja generalno usmerenje, težnju da se stvori bolji svet, balansirajući socijalne, ekonomske i faktore zaštite životne sredine [2].

Održivi razvoj takođe je ključni princip planiranja u čijoj je osnovi ideja obezbeđivanja boljeg kvaliteta života za svakog pojedinca, i za sadašnje i za buduće generacije. Korišćenje prirodnih resursa, koje se sve više intenzivira sa ubrzanjem razvoja industrijske proizvodnje i sve većom potrošnjom, kao i prepuštanje samoj prirodi da reguliše problem otpada, ne može ostati bez posledica za opstanak civilizacije. Važan zadatak zaštite i unapređenja zaštite životne sredine i održivog razvoja je povećanje kontrole nad stvaranjem otpada.

Početkom devedesetih godina održana je **Druga konferencija UN o životnoj sredini i razvoju**. Konferencija je održana u Rio de Ženeiru 1992. godine, a kao jedan od glavnih pravaca razmišljanja bio je i *koncept održivog razvoja*, koji je razmatran krajem osamdesetih godina. Na Konferenciji je prihvaćen koncept održivog razvoja koji se zasniva na sledećim zahtevima:

- Usklađeni privredni rast,
- Socijalna pravda,
- Zdrava životna sredina,
- Održiva ekonomija,
- Održivo korišćenje energije,
- Održive industrijske aktivnosti [3].

Na konferenciji su usvojena i sledeća dokumenta:

- *Deklaracija UN o životnoj sredini i razvoju*, sa usvojenim konceptom održivog razvoja. Ovim dokumentom su utvrđene i prihvaćene obaveze razvijenih zemalja sveta da finansijski i tehnološki pomognu zemlje u razvoju.
- *Konvencija o biodiverzitetu*, odnosno obaveza svih zemalja da racionalnom upotrebom čuvaju raznovrsnost i rasprostranjenost biljnog i životinjskog sveta.
- *Konvencija o promeni klime*, sa obavezom da se smanji emisija onih gasova koji dovode do efekta staklene bašte i gasova koji utiču na oštećenje ozonskog omotača.
- **Agenda 21**, koja predstavlja uputstvo za primenu i sprovođenje koncepta održivog razvoja u svim sektorima razvoja i korišćenja životne sredine u 21. veku, a sve zemlje potpisnice su obavezne da je primenjuju i da formiraju komisije za održivi razvoj. Agenda sadrži 4 osnovna poglavlja: socijalna i ekonomska pitanja, zaštita i upravljanje resursima za razvoj, jačanje uloge i značaja društvenih grupa i sredstava za ostvarivanje agende [4].

Na osnovu postavljenih smernica održana je 1997. godine u Njujorku Konferencija UN pod nazivom Samit Planete+5, sa ciljem da se sagleda koliko se postiglo po pitanju dogovora i prihvaćenih dokumenata sa samita održanog 1992. a posebno kako se sprovodi Agenda 21. Ekološka racionalnost postaje sastavni deo privredne prakse najrazvijenijih zemalja sveta. Očuvanje prirodnih resursa, a posebno racionalno korišćenje svih resursa i njihovih potencijala dobija strateški značaj, posmatrano sa stanovišta razvojnih prioriteta.

Princip održivog razvoja i zaštite životne sredine je na visokom mestu prioriteta Evropske unije (Član 2 ugovora iz Amsterdama) [5]. Sedam strateških strategija je predloženo od Evropske komisije (EC) 2005. godine. To su strategije o:

- Urbanoj životnoj sredini,
- Kvalitetu zemljišta,
- Pesticidima,
- Prevenciji i reciklaži otpada,
- Održivom korišćenju resursa,
- Kvalitetu vazduha.

Svaka od njih, kao i sve one zajedno, doprinose održivom razvoju i čine da Lisabonska agenda Evropske unije može biti najkompletnija ekonomija koja je dinamička i zasnovana na znanju. Tematska strategija o prevenciji i reciklaži otpada [6] usvojena je od strane Evropske komisije decembra 2005. godine i čini jedan od okvira kojim počinje dekada promena u Evropskoj uniji. Strategijom se otvara prostor za različitu percepciju otpada, i to kao:

- značajnog problema životne sredine,
- resursa čiju eksploataciju treba obezbediti.

2. ZNAČAJ RECIKLAŽE SA STANOVIŠTA ISPUNJENOSTI EKOLOŠKIH I EKONOMSKIH KRITERIJUMA

Jedan od ključnih dokumenata usvojenih na samitu u Rio de Žaneiru 1992. godine je Agenda 21- deklaracija o namerama i obavezivanje na održivi razvoj u XXI veku. Na oko 500 stranica nalazi se 40 poglavlja-od teme siromaštva, zaštite atmosfere, šuma, vodnih resursa, preko zdravstva, poljoprivrede, ekološki zdravog upravljanja biotehnologijom do pitanja odlaganja otpada. Jedan od osnovnih zaključaka Agende 21, koja predstavlja uputstvo za primenu i sprovođenje koncepta održivog razvoja u svim sektorima razvoja i korišćenja životne sredine u 21.veku, jeste da je **reciklaža otpada nesumnjivo najbolji i najracionalniji način upravljanja otpadnim materijalima**. Primenom različitih postupaka reciklaže otpadnih materijala smanjuje se trošenje prirodnih resursa vraćanjem korisnih materija i postiže se ušteda energije. Društveno korisni efekti reciklaže ogledaju se u sledećem:

- efikasno se rešava deo ekoloških problema, nastalih po osnovu zagađivanja životne sredine otpadnim materijalima i
- stvaraju se uslovi za realizaciju proizvodnje po nižim troškovima, uz smanjivanje obima korišćenja primarnih sirovina.

Prema kanadskim iskustvima [7], ključevi za smanjenje otpadnog materijala za 50% su tzv. **4Rs: smanjenje, višekratna upotreba, recikliranje i regeneracija (4R=Reduction, Reuse, Recycling, Recovery)**. Navedena formula "4Rs" predstavlja hijerarhiju, sa smanjenjem, koje je prvenstveno izbor po želji-minimizirati stvaranje otpadnih materijala, a ako se on već stvara onda treba da bude višekratno upotrebljavan (reiskorišćen), ukoliko je moguće. Treća, najbolja, alternativa je recikliranje. Konačno, tamo gde je to moguće, treba težiti regeneraciji sirovina, materijala i energije iz otpadnog materijala koji ne može da se smanji, višekratno upotrebi ili reciklira.

Što se tiče evropskih dostignuća u ovoj oblasti, Evropska Unija je donela odluku o smanjivanju odlaganja otpada za 25%, odnosno o neophodnosti povećanja prosečnog stepena reciklaže do 2010. godine. Najznačajniji rezultati u ovoj oblasti u zemljama EU ostvareni su u Holandiji, Danskoj, Nemačkoj i Švedskoj [8].

Sa stanovišta ekonomskih efekata, indikativan je podatak da razvijene zemlje reciklažom ostvaruju promet od 160 miliona dolara godišnje i zapošljavaju 1,5 miliona ljudi širom sveta. U Evropi se reciklira više od 50 % otpada, dok se u Japanu reciklira 90 odsto otpada, čime Japan zadržava strateški vredne sirovine u zemlji, smanjuje uvoz i spoljnotrgovinski deficit, što predstavlja jedan od bitnih razloga bogatstva Japana.

U osnovi reciklaža je proizvodni proces koji obuhvata ponovno uključivanje istih sirovina u proizvodnju. Radi se o sirovinama koje su već bile u upotrebi, odnosno imale su određenu funkciju u procesu reprodukcije i reciklažom one ponovno dobijaju odgovarajuću upotrebnu vrednost. Reciklažom se dobijaju mnoga korisna dobra. Data dobra upotrebljavaju se kao sirovine za proizvodnju finalnih proizvoda, kao energetska goriva ili kao gotovi proizvodi namenjeni finalnoj potrošnji. Budući da postoje realne potrebe za tim upotrebim dobrima, njihova proizvodnja je ekonomski opravdana. Sa stanovišta tehničko-tehnoloških kriterijuma, danas se raspolaže savremenom tehnologijom koja omogućava da se preradom otpadnih materija dobijaju kvalitetni proizvodi, čija proizvodnja je i ekonomski opravdana.

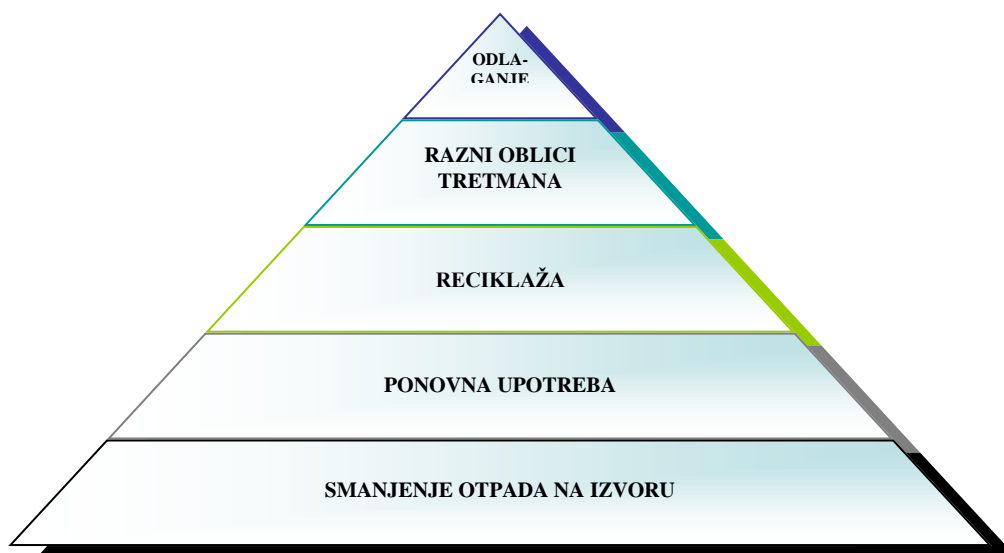
Istraživanja ukazuju da je reciklaža proces koji je ekonomski višestruko opravdan. Upravo zbog toga, reciklaža je postala posebna privredna grana u okviru industrije koja se bavi preradom otpadaka. Reč je o tkz. sekundarnoj industriji, odnosno regenerativnoj proizvodnji. U mnogim industrijski razvijenim zemljama prerada otpadnih sirovina prerasla je danas u savremenu i modernu industriju. Uporedo sa razvojem industrije za preradu sekundarnih sirovina nastaje i razvija se posebno tržište na kome se trguje sekundarnim sirovinama. To je omogućilo pojavu robnih berzi na kojima se odvija razmena otpadnih materija.

Reciklaža, kao delatnost koja predstavlja vraćanje otpadnih materija u upotrebu kao i iskorišćenje otpadne toplote, omogućava da se sagorevanjem (spaljivanjem) otpada proizvodi energija, čime se postiže povraćaj energije. Osim toga, reciklaža predstavlja proces kod kojeg se nastali otpad vraća u proizvodnju, kada postaje sirovina (sekundarna) za realizaciju nove proizvodnje ili izvor energije.

Veliki značaj reciklaže ogleda se u smanjenju problema zagađivanje životne sredine kao i u uštedi prirodnih izvora sirovina, koji često postaju nedovoljni, eventualno sa intenzivno rastućim troškovima. Proces reciklaže često zahteva pronalaženje novih tehnoloških postupaka, kao i nove proizvodne mašine i uređaje pomoću kojih se otpadi - viškovi iz proizvodnje kao i iskorišteni proizvodi iz sfere potrošnje vraćaju nazad u proizvodnju i u narednu potrošnju. Jedan od načina ponovnog iskorišćenja otpada uključuje sakupljanje različitih otpadnih materijala koji se potencijalno mogu ponovno iskoristiti. Prednost ovog procesa jeste ponovno iskorišćenje i recikliranje, je očuvanje resursa. Druga prednost recikliranja je smanjenje efekata nastalih usled iskorišćenja i transformacije sirovina (uticaji na životnu sredinu, potrošnja energije i prirodnih resursa) [9].

Nacionalna strategija upravljanja otpadom detaljno razrađuje koncept hijerarhije upravljanja otpadom. Ukazuje se na moguća rešenja, poređana po hijerarhiji, uz uvažavanje redosleda važnosti. To su:

- Smanjenje otpada na izvoru,
- Ponovna upotreba,
- Reciklaža,
- Razni oblici tretmana otpada,
- Odlaganje otpada na deponije (slika 1).



Slika 1. Koncept hijerarhije u upravljanju otpadom

Smanjenje otpada na izvoru je opcija koja se nalazi na prvom mestu prioriteta po stepenu važnosti i obuhvata aktivnosti koje imaju za cilj redukovanje otpada. O smanjenju otpada na izvoru treba razmišljati počev od definisanja proizvodnog programa, preko proizvodnje, izmene u pakovanju, transporta do plasmana proizvoda. Sledeći korak u upravljanju otpadom je ponovna upotreba proizvoda i materija, što je posebno izraženo kod ambalaže, koja u znatnoj meri doprinosi nastanku otpada. Reciklaža obuhvata sortiranje i separaciju materijala i proizvodnju sirovina za dalji proces proizvodnje, a zatim slede razni oblici tretmana otpada kao što su: kompostiranje, anaerobna digestija, insineracija otpada kao i brojni postupci tretmana otpada (piroliza, gasifikacija, plazma proces, otpad kao gorivo, soldifikacija). Odlaganje ili deponovanje otpada označava poslednju fazu u hijerarhiji upravljanja otpadom, a to je najmanje poželjno rešenje, ako se ne mogu primeniti neke od prethodnih aktivnosti.

Imajući u vidu značaj, ciljeve koje treba ostvariti upravljanjem otpadom, kao i subjekte koji su odgovorni i uključeni u realizaciji ovih aktivnosti, sve više se govori o integralnom upravljanju otpadom. Pod tim se podrazumeva "izbor i primena pogodnih tehnika, tehnologija i programa upravljanja da bi se postigli specifični ciljevi i zadaci u upravljanju otpadom"[10]. Integralno upravljanje otpadom je dosta složen i odgovoran proces, pre svega zbog većeg broja učesnika, izbora odgovarajućih modela organizovanja, njegove implementacije, racionalnosti itd.

Privredni razvoj povlači sa sobom mnoge promene od strateškog značaja za upravljanje otpadom. To su:

- Promene u količini i strukturi otpada,
- Promene u raspoloživoj tehnologiji koja se koristi pri preradi otpada,
- Promene u stanju na tržištu recikliranih proizvoda [11].

3. EKONOMSKI ASPEKTI RECIKLIRANJA OTPADA

Savremeni uslovi privređivanja podrazumevaju visok stepen neizvesnosti i turbulentnosti kao i nepredvidljivost kriznih poremećaja. Usled toga, u datim uslovima opstaju i prosperiraju samo oni privredni subjekti koji su fleksibilni i koji su sposobni da izgrade sopstenu konkurentsku prednost. Trebalo bi naglasiti da globalna konkurencija postaje sve intenzivnija, ofanzivnija i uočljivija. Konkurencija je u najvećem broju industrija postala internacionalna, jer preduzeća nastupaju na globalnom tržištu. Globalna ekonomija ima specifičnu dinamiku i logiku, pri čemu učenje i znanje predstavljaju jedan od najbitnijih konkurentskih faktora. Uspeh, pa i sam opstanak preduzeća zavise u najvećoj meri od njihove sposobnosti da prihvate nove pogleda i odnose sa svetom [12].

Nadolazeće države, kako neki zovu novoindustrijalizovane zemlje, polako postaju ekonomski zamajci. Tek 14% od preko 6 milijardi ljudi na svetu živi u zemljama sa bruto domaćim proizvodom po glavi stanovnika većim od 10.000 USD [13]. Brzi razvoj 86% svetskog stanovništva, s bruto društvenim proizvodom (BNP) po glavi stanovnika manjim od 10.000 USD pretvorio je ta područja u zemlje prilika. Prema mišljenju predsednika Sitigrupa, Panditu [14], Kina, Indija i Rusija postaće uskoro motor svetske privrede. S druge strane, samo Kina i Indija mogu da nastave snažno da rastu. Kina je bila jedna od retkih zemalja koja je pre 2008. beležila dvocifrene stope privrednog rasta. Kineski nacionalni statistički biro objavio je u januaru 2010. da je privredni rast Kine tokom 2009. godine iznosio 8,7%. Kina se sada nalazi na putu da prestigne Japan i postane druga svetska ekonomska sila. Prema izveštaju konsultanske firme Prajs Voterhaus Kupers, Kina bi mogla da prestigne SAD i postane najjača ekonomija sveta već 2020. godine. S druge strane, potrošači postaju sve obrazovaniji i informisaniji, a brzi razvoj informacionih tehnologija omogućio je da potrošači postanu i komunikatori kao vlasnici sopstvenih medija.

Racionalno korišćenje prirodnih neobnovljivih resursa i zaštite životne sredine, kao i moguć razvoj procesnih tehnologija koji bi bio u stanju da odgovori zahtevima održivog razvoja, predstavljaju imperativ savremene ekonomije. Preduzeća koja primenjuju etičke principe koji se odnosi na zaštitu i unapređenje životne sredine treba da primenjuju tehnološka rešenja koja štede resurse i ne zagađuju životnu sredinu, pri čemu ovakva rešenja treba da se primenjuju ne samo u okviru nacionalne ekonomije, već svuda u svetu gde date kompanije imaju svoje proizvodne pogone [15].

Kao i sve druge privredne aktivnosti, tako i recikliranje doprinosi ostvarivanju odgovarajućih ekonomskih efekata. To su, pored proizvodnje upotrebnih dobara, novo zapošljavanje u sekundarnim industrijskim granama kao i u povezanim privrednim oblastima i stvaranje profita, što doprinosi bržem privrednom razvoju i povećanju životnog standarda zaposlenih, te porastu opšteg blagostanja društva. Japan je zemlja koja je u domenu recklaže postigla veoma značajne rezultate, budući da se u ovoj zemlji reciklira apsolutno sve što je moguće i što može imati novu upotrebnu vrednost. Podaci pokazuju da se u Japanu reciklira čak 86% otpada. Ovakav racionalni i ekološki ispravan pristup potrošnji raspoloživih resursa jeste jedan od razloga činjenice da je Japan jedna od najbogatijih zemalja sveta, iako je veoma siromašan u prirodnim bogatstvima.

Budući da živimo u uslovima tržišne privrede gde je profit osnovni motiv privrednih subjekata, nije zanemariva činjenica da je reciklaža kao privredna grana opravdana i sa stanovišta ekonomskih kriterijuma. Sa ekonomskog stanovišta reciklaža može da doprinese znatnom smanjenju troškova proizvodnje, zatim povećanju energetske efikasnosti kao i smanjenju troškova drugih proizvodnih inputa. O tome svedoče podaci da se preradom sekundarnih sirovina ostvare sledeće uštede energije (koja je bitan input u preradi primarnih resursa): kod aluminijuma do 95%, bakra 80%, papira 70%, čelika 60%, olova i cinka 50%. Pri tome, ukupni troškovi proizvodnje aluminijuma iz sekundarnih sirovina su niži čak za 40-45% nego pri preradi primarnih resursa. Kod bakra to smanjenje troškova iznosi između 35-40% [16]. Takođe, preradom jedne tone otpadnog gvožđa štedi se 3,8 t sirove gvozdene rude, kao i 1,5 t uglja za

koksovanje. Uz to, cena koštanja tako dobijenog metala je 20 puta niža u odnosu na cenu koštanja pri proizvodnji metala iz primarnih resursa. Profitabilnost recikliranja pojedinih materijala, poput aluminijuma, nastaje kao posledica znatnih ušteda u potrošnji energije i sniženja drugih troškova u poređenju sa troškovima proizvodnje koja koristi osnovne sirovine (boksita i glinice, u slučaju dobijanja aluminijuma).

O ekonomskoj opravdanosti reciklaže govori i podatak da se u razvijenim zemljama prilikom proizvodnje mnogih metala koriste ostaci ili reciklirani inputi. U SAD skoro polovina potrošnje metala potiče iz recikliranja-gvožđa i čelika oko 55 procenata, aluminijuma oko 40 procenata, te cinka i kalaja oko 35 procenata. Reciklaža olova iznosi skoro 70%, čime se znatno smanjuje prisustvo rezidualnih jedinjenja olova u životnoj sredini [17].

Opravdanost reciklaže sa stanovišta ekonomskih kriterijuma posebno je izražena u industriji hartije. Naime, kod prerade jedne tone starog papira potrošnja vode manja je i do 200m³, i pri tome se štedi oko 17 stabala drveća.

Procenjuje se da se svake godine u zemljama Evropske unije može prikupiti i do milijardu tona raznog otpada čijom bi se preradom moglo zadovoljiti 2% potrebe u energiji, 75% u bakru, 50% u aluminijumu, 45% u olovu i cinku itd.

U savremenim uslovima, posebno je značajna reciklaža elektronskog otpada, koji spada u relativno novu vrstu otpada, pri čemu većina korisnika elektronskih uređaja nije upućena u pravilan način njegovog odlaganja i saniranja. Reciklaža svakog otpada, pa tako i elektronskog (kompjuteri, monitori, štampači, mobilni telefoni, mali kućni aparati i drugo) važna je zbog zaštite čovekove okoline, jer su neki materijali od kojih se prave elektronski uređaji veoma štetni po zdravlje. Smatra se da je u jednom personalnom računaru ugrađeno čak devet opasnih materija, kao što su arsen, antimon, kobalt, kadmijum itd. Reciklažom ovog otpada, pored očiglednih ekoloških prednosti, takođe je moguće ostvariti i mnoge ekonomske koristi, kao što su uštede novca i energije. Samom štednjom energije takođe se utiče na manje zagađenje vazduha i na manju emisiju ugljen-dioksida u atmosferu, čime se utiče na smanjenje globalnog zagrevanja.

Problem reciklaže elektronskog otpada u Evropi veoma je naglašen, tako da se u Evropi godišnje prikupi čak šest miliona tona elektronskog otpada, a za njegovu reciklažu se utroši milijardu i po dolara. Ono što je specifično i što je zanimljivo jeste činjenica da kod reciklaže mobilnih telefona, oko 70% same mase telefona moguće reciklirati. Ako se napravi mala komparacija, to bi značilo da je:

- 1 tona telefona = 230 gr zлата
- energija koja se koristi za proizvodnju 25 miliona telefona moglo bi da se snabdeva u Velikoj Britaniji 48.950 domova električne energija za godinu dana [18].

Zbog raznovrsnosti materijala koji ulaze u sastav jednog mobilnog telefona postupci za reciklažu su veoma složeni. Tako na primer, u 100 kg mobilnih telefona nalazi se 67 kg plastike, 13,5 kg bakra, 8,8 kg aluminijuma, kao i 759 grama plemenitih metala.

U Srbiji se godišnje reciklira samo 10% mobilnih telefona, a u zemljama u okruženju je ta brojka za par procenata viša. To je relativno veoma nizak procenat reciklaže, pri čemu je jedan od razloga i činjenica da ljudi nisu adekvatno obavešteni o mogućnostima reciklaže. Zato je neophodno edukovati javnost o prednostima recikliranja mobilnih telefona, uključujući i informacije kako i gde reciklaža može da se obavi. Dati proces gotovo je nemoguće realizovati bez pomoći odgovarajućih nadležnih organizacija, koje bi organizovale specijalne punktove za prikupljanje mobilnih telefona i koje bi povećale kapacitete za reciklažu [19]. Na primer, procenjuje se da je samo u Kini oko dva miliona ljudi uključeno u neformalno sakupljanje elektronskog otpada, njegovo ponovno stavljanje u upotrebu i recikliranje. Iako je Kina zabranila uvoz elektronskog otpada, ta zemlja je još uvek jedna od najvećih deponija za uvoz elektronskog otpada iz ostalih zemalja [20].

Veoma značajnu ulogu reciklaža ima i u tekstilnoj industriji. Može se reći da reciklaža tekstila u svetu dobija sve veći značaj, dok je u Srbiji još uvek na niskom nivou. Sa ekonomskog stanovišta, velika ulaganja u reciklažu otpada tekstilnih proizvoda višestruko se isplate tako da

ovaj industrijski sektor dobija širom sveta sve značajniju društvenu i ekološku ulogu. U Velikoj Britaniji ponovna upotreba i reciklaža tekstila obavlja se u samo 25% slučajeva. Procenjuje se da samo domaćinstva u Velikoj Britaniji tokom jedne godine bace oko 1 milion tona tekstila, a 50% bačenog tekstila moguće je reciklirati. U Srbiji reciklažom tekstila bavi se 32 preduzeća, ali se njihov rad uglavnom odnosi na sakupljanje tekstilnih otpadaka iz šivara, prikupljanjem stare iznošene odeće, njeno sortiranje, sečenje, presovanje i pakovanje, gde se kao krajnji proizvod dobija industrijska pamučna krpa. Nažalost, nerazvijeni sistem reciklaže tekstilnog otpada dovodi do zanemarljivog iskorišćenja ovih sirovina. Zato je neophodno preduzeti odgovarajuće mere koje se odnose na razvoj svesti, obrazovanje i ekonomsku podršku razvoju reciklaže u tekstilnoj industriji [21].

U sferi reciklaže poseban problem predstavlja komunalni otpad, naročito u gradskim centrima. Visoko razvijene zemlje su u tom polju ostvarile vidan napredak, te se procenjuje da se u svetu danas preradi 40-70% komunalnog otpada. Od posebnog značaja je reciklaža ambalažnog otpada. Evropska unija je propisala direktive za prikupljanje i reciklažu ambalažnog otpada čije sprovođenje treba da se završi do 2015. godine. Sa stanovišta recikliranja, ambalaža mora biti napravljena da se od nje odgovorajući deo može koristiti kao sirovina za dobijanje komercijalnih proizvoda. Otpadna ambalaža koja se iskorišćava u obliku komprosta mora da bude podložna biološkom degradiranju i to tako da ne vrši negativna dejstva ni na proces kompostiranja ni kvalitet dobijenih autputa [22]. Istraživanja pokazuju da se na svakih 10.000 tona recikliranog otpada otvori 32,7 radnih mesta, dok se odlaganjem iste količine otpada na sanitarnoj deponiji bez reciklaže otvara samo 6,5 radnih mesta [23].

Redukcija industrijskog i komunalnog čvrstog otpada danas je jedan je od najvažnijih zadataka na planu životne sredine. Smanjenjem industrijskog i komunalnog čvrstog otpada povećava se standard života u ekonomskoj, društvenoj, zdravstvenoj i drugim oblastima. Bez uvođenja reciklaže u svakodnevni život nemoguće je zamisliti bilo kakav celovit sistem upravljanja otpadom.

Značaj reciklaže čvrstog komunalnog otpada stalno se povećava. Razlozi za to su sledeći:

- Štede se energetske resursi,
- Štede se nacionalni, globalni resursi za buduće generacije,
- Smanjuju se troškovi deponovanja,
- Smanjuje se zapreminsko opterećenje deponija produžavajući im životni vek,
- Smanjuju se svi oblici zagađenja nastali pri eksploataciji i proizvodnji osnovne sirovine,
- Doprinosi se pozitivnim ekonomskim rezultatima plasmanom reciklabilnih materijala na tržište,
- Smanjuje se zagađenje okoline korišćenjem reciklabilnih materijala umesto osnovne sirovine,
- Poboljšava se kulturni i estetski uslovi življenja,
- Omogućava se otvaranje novih radnih mesta [24].

U Srbiji se sakupljanju i odlaganju, a pogotovu preradi otpada, nije do sada poklanjao poseban značaj. Međutim, poslednjih godina može se uočiti izvestan pomak. Komunalni otpad se lageruje na deponijama, a samo u manjem obimu se koristi industrijski otpad. Zbog nedostatka odgovarajućih podataka, ne može se sa sigurnošću reći kolika je količina i kakva je struktura otpada koji se stvara. Prema nekim procenama u Srbiji se godišnje sakupi 2,5 miliona tona raznog otpada, ali pri tome polovina ostane u dvorištima, pored puteva ili pak u koritima reka [25]. Procena je da dnevno po stanovniku naše zemlje nastane prosečno oko 0,8 kg komunalnog otpada. Analiza strukture otpada u većim gradovima u Republici Srbiji pokazuje da najveći udeo ima organski otpad - 30%, zatim papir sa 26%, a zatim slede staklo - 7%, plastika - 5%, tekstil, gvožđe i drugi metali - 4% i obojeni metali - 2% gume - 1% i ostali otpad - 21% [26].

Struktura otpada koji prosečna porodica u Evropi baca (oko dve tone otpada godišnje) prikazana je u Tabeli 1.

Tabela 1. Struktura otpada prosečne porodice u Evropi[27]

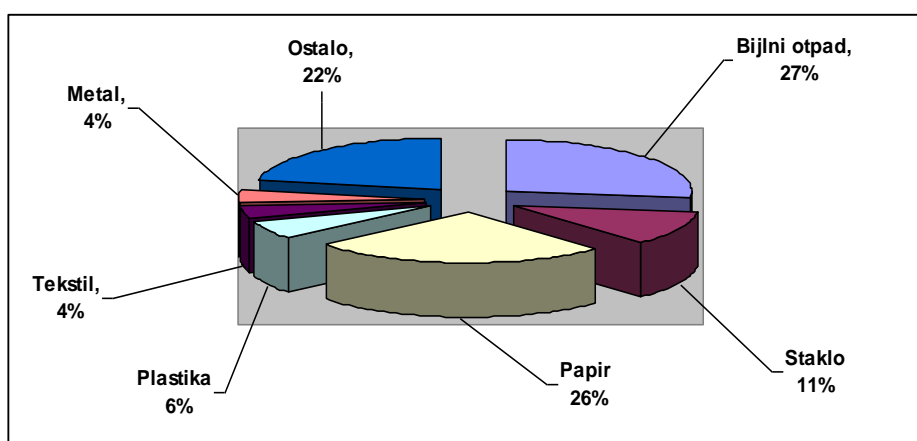
Red. br.	Materijal	Procentualni udeo
1.	Hartija	33%
2.	Organski otpad	20%
3.	Staklo	10%
4.	Metal	8%
5.	Plastika	7%
6.	Tkanine	4%
7.	Ostalo	18%

Istraživanje sprovedeno na teritoriji opštine Zrenjanin u organizaciji Tehničkog fakulteta "Mihajlo Pupin" u Zrenjaninu, sa ciljem utvrđivanja strukture otpada na deo koji se odnosi na reciklirajuće materijale, pokazuje sledeću strukturu komunalnog otpada u Tabeli 2:

Tabela 2. Količina i struktura komunalnog otpada (težinski)[28]

Ukupno	kg	kg/st.	kg/st. dnevno
Biljni otpad	1070	2,046	0,102
Staklo	435, 8	0,833	0,042
Papir	1011,7	1,934	0,097
Plastika	233,46	0,446	0,022
Metal	136,2	0,260	0,013
Tekstil	155,65	0,298	0,015
Ostalo	848,26	1,622	0,081

Analizom podataka predstavljenih u Tabeli 2. može se zaključiti da najveće količine otpada predstavljaju papir, biljni otpad i staklo. Količinski najmanje se sakupe metal i tekstil. Visoko učešće ostalih materijala zajedno ukazuje na neadekvatnu organizovanost separacije otpada po vrstama otpadnih materijala.



Slika 2. Procentualni sastav otpada [28]

Može se zaključiti da je u uslovima domaće privrede neophodno razraditi organizovano sakupljanje sekundarnih sirovina. Organizovano prikupljanje moglo bi se obavljati u sklopu nekih od postojećih preduzeća koja se bave prikupljanjem i preradom sekundarnih sirovina. Takođe je neophodno istaći da su zemlje jugoistočne Azije veoma zainteresovane za kupovinu našeg baliranog otpada, koji one koriste za izradu tekstilnih vlakana. Po podacima Agencije za

reciklažu, koja uporno nastoji da razvije ovu delatnost u svim njenim vidovima na teritoriji Srbije, može se sagledati da se u poslednje tri godine uočava povećanje reciklaže sa 3 na 9%, koliko je reciklirano otpadnog materijala u 2007. godini a očekuje se da u bliskoj budućnosti taj procenat bude između 15% i 20%. U razvijenim zemljama reciklažom je obuhvaćeno između 15% i 40% otpada. U našoj zemlji ovim poslovima se bavi oko 300 preduzeća. Iz navedenih podataka i komparacije sa razvijenim zemljama, može se zaključiti da je grana reciklaže u domaćoj privredi još uvek na niskom nivou organizovanosti i razvijenosti, tako da postoje velike mogućnosti za njeno širenje i razvoj. U tom smislu, neophodno je definisati i primenjivati adekvatnu strategiju razvoja reciklaže kao industrijske grane, koja bi u znatnoj meri mogla da doprinese rešavanju postojećih i budućih ekoloških problema, s jedne strane, a koja bi, s druge strane, bila potpuno ekonomski opravdana i mogla da doprinese racionalnijem korišćenju raspoloživih resursa, potpunijem upošljavanju domaće radne snage i smanjenju uvoza, uz prihvatljivu stopu profitabilnosti. Ovakav pristup u skladu je sa konceptom održivog razvoja domaće privrede, koji je jedina dugoročno ispravna koncepcija u savremenim uslovima društveno-ekonomskog života.

ZAKLJUČAK

Strategija održivog razvoja ima za cilj da omogući održivu proizvodnju i potrošnju, kako bi se racionalnim korišćenjem raspoloživih resursa očuvala životna sredina. U tom smislu, neophodno je racionalno koristiti materijale i postići odgovarajuću energetska efikasnost u svakoj fazi ciklusa reprodukcije, počevši od projektovanja, same proizvodnje, primarnog i sekundarnog korišćenja, recikliranja i odlaganja. I sa ekonomskog stanovišta reciklaža predstavlja opravdan proces, jer se stvara nova upotrebna vrednost proizvoda reciklaže, stvaraju se mogućnosti za zapošljavanje novih radnika, omogućeno je smanjenje uvoza deficitarnih sirovina i, što je najvažnije, doprinosi se zaštiti i očuvanju životne sredine. Međutim, delatnost reciklaže u domaćoj privredi nedovoljno je razvijena, budući da se reciklira samo oko jedna desetina sakupljenog otpada. Uključivanje u evropske integracione tokove primorace i domaću privredu da dati problem reši u relativno kratkom roku. Ovo tim pre što bi razvoj reciklaže doprineo ostvarenju i znatnih ekonomskih efekata, koji bi rezultirali u povećanju zaposlenosti domaćih resursa, unapređenju poslovnog uspeha domaćih privrednih subjekata kao i u realizaciji dugoročnih razvojnih ciljeva. Međutim, s obzirom da se radi o relativno novoj privrednoj grani, neophodna je pomoć nadležnih državnih institucija i organa, kako bi se organizovali specijalni punktovi za prikupljanje otpada i kako bi se povećali kapaciteti za reciklažu. Može se zaključiti da je ulaganje u ovu industrijsku granu dugoročno opravdano kako sa stanovišta tehnoloških, tako i sa stanovišta društvenih, a, pre svega, ekoloških kriterijuma.

LITERATURA

1. Ristić M., Vuković M., *Upravljanje čvrstim otpadom*, Tehnički fakultet u Boru, 2006, str.5.
2. Kostadinović A., Vuković M., *Ekološki menadžment*, Visoka škola strukovnih studija za menadžment u saobraćaju, Niš, 2009., str.11.
3. Sajfert Z., Đorđević D., Bešić C., *Menadžment trendovi*, TF Mihajlo Pupin, Zrenjanin, 2006., str. 60.
4. Đukanović M., *Civilizacije na prekretnici: Samit Planete+5*, Ecologica, broj 4/97, Jugoslovensko društvo za širenje i primenu nauke i prakse u zaštiti životne sredine, Beograd, 1997., str. 1.
5. www.europa.eu
6. http://europa.eu/legislation_summaries/environement/waste_management/index_en.htm
7. Recycling in Canada, Published by Environment Canada, Authority of the Minister of the Environment, Cat. No. En 40-204/1, 1990.
8. Environment in the European Union at the turn of the century-Integration of the economy

- and environment, EU 1999.
9. Urošević S., *Recikliranje tekstila-nove tendencije i obaveze prema glavnom cilju globalnog očuvanja životne sredine*, Ecologica, Naučno-stručno društvo za zaštitu životne sredine Srbije-Ecologica, Beograd, 2009, vol 16, br. 54, str.173-180.
 10. Ristić M., Vuković M., *Upravljanje čvrstim otpadom*, Tehnički fakultet u Boru, 2006, str.10.
 11. Nikolić R., *Ekonomija prirodnih resursa*, Kompjuter centar, Bor, 2010. god., str. 508.
 12. Kenichi Ohmae, *Nova globalna pozornica*, Mate, Zagreb, 2007., str. 18.
 13. Mahajan V., Banga K., *Rešenje za 86%*, Mate, Beograd, 2007., str. 5.
 14. Zamah iz Nadolazećih država, Novac, 13. jun. 2009., br. 40., Ringier, Beograd, str. 11.
 15. Đorđević D., Urošević S., *Analiza razvojnih mogućnosti u sektoru čistih tehnologija*, Ecologica, Naučno-stručno društvo za zaštitu životne sredine Srbije-Ecologica, Beograd, No. 60, Beograd, 2010, godina, XVII, str. 511-516.
 16. Nikolić R., *Ekonomija prirodnih resursa*, Kompjuter centar, Bor, 2010. god., str. 500.
 17. Haris, J.M. *Ekonomija životne sredine i prirodnih resursa*, Data status, Beograd, 2009.
 18. <http://www.sekopak.com/files/Danijel-Kis.pdf>
 19. Urošević S. Zorboski M., *Recikliranje mobilnih telefona-put ka očuvanju životne sredine*, IV Simpozijum Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, 3-6.11.2009., Kladovo, Zbornik radova, str. 300-309,
 20. <http://www.liderpress.hr/Default.aspx?sid=85077>
 21. Nikolić N., *Reciklaža tekstila*, Tekstilna industrija, broj 7-9/ 2008, str. 33-34
 22. Rikalović G., *Ekonomika prirodnih resursa*, Biblioteka „Dr Đorđe Natošević“, Indija, 1999, str. 172.
 23. Vuković M., Štrbac. N., *Ekološki menadžment*, Gragoment, Bor, 2010.
 24. Vuković M., Štrbac, Mihajlović I., Damjanović Z., *Značaj recikliranja u upravljanju čvrstim otpadom*, V Simpozijum Reciklažne tehnologije i održivi razvoj”, Soko Banja, 12-15. Septembar 2010.god, str. 188-193.
 25. Politika, 26 januar 2009. Godine.
 26. Nikolić R., *Ekonomija prirodnih resursa*, Kompjuter centar, Bor, 2010. god., str. 511.
 27. Ristić M., Vuković M., *Upravljanje čvrstim otpadom*, Tehnički fakultet u Boru, 2006, str.50
 28. M. Pavlović, D. Jeftić. A. Pavlović, M.Velimić, *Resursi uspostavljanja reciklažnog procesa u Zrenjaninu*, časopis Reciklaža i održivi razvoj, broj 1/2008, str.101-107.



REDESIGNING WASTEWATER TREATMENT OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF GALVANIZATION

REDIZAJNIRANJE TRETMANA OTPADNIH VODA TEHNOLOŠKOG PROCESA GALVANIZACIJE

Krstić Ivan¹, Stanisavljević M.², Lazarević V.³, Takić Lj.⁴

¹Faculty of Occupational Safety of Niš, ²High Technical School of Professional Studies

³Institute for Preventive and Medical Protection, Niš, ⁴Faculty of Technology, Leskovac

¹Fakultet zaštite na radu u Nišu, ²Visoka tehnička škola strukovnih studija Požarevac

³Zavod za preventivnu medicinsku zaštitu u Nišu, ⁴Tehnološki fakultet u Leskovcu

ivan.krstic@znrfak.ni.ac.rs; vode@ptt.rs; vesnalostlock@gmail.com; ljilja_t@yahoo.com;

Abstract

The technological process of galvanization, according to its qualitative and quantitative characteristics, represents one the most complex wastewater pollutants. A large number of polluting substances (metal ions, cyanides, acids, bases, grease and oils, organic dissolvents, surface-active agents, phosphates etc.), which are found in galvanic wastewaters, are purified using conventional methods (chemical oxidation and reduction, neutralization, deposition, coagulation and flocculation). Introducing non-conventional systems for wastewater purification (electrochemical oxidation and reduction, ion exchange, as well as membrane processes, reverse osmosis, ultrafiltration and electrodialysis) is the basic precondition for redesigning technological systems, for the purpose of accomplishing absolute technologies. It implies cyanide detoxification, regeneration of heavy metals and their return to the technological process of production and recirculation of water, which is then reused for rinsing metal parts in galvanization.

Key words: redesign, galvanization, wastewater.

Izvod

Tehnološki proces galvanizacije, prema kvalitativno-kvantitativnim karakteristikama, predstavlja jedan od najkompleksnijih zagađivača otpadnih voda. Veliki broj zagađujućih materija (joni metala, cijanidi, kiseline, baze, masti i ulja, organski rastvarači, površinski aktivne materije, fosfati i dr.), koji se nalaze u galvanskim otpadnim vodama, prečišćavaju se konvencionalnim metodama (hemijska oksidacija i redukcija, neutralizacija, taloženje, koagulacija i flokulacija). Uvođenje nekonvencionalnih sistema za prečišćavanje otpadnih voda (elektrohemijska oksidacija i redukcija, jonska izmena, kao i membranski procesi, reverzna osmoza, ultrafiltracija i elektrodijaliza) osnovni je preduslov za redizajn tehnološkog sistema, a sve u cilju ostvarivanja apsolutnih tehnologija. To podrazumeva detoksikaciju cijanida, regeneraciju teških metala i njihovo vraćanje u tehnološki proces proizvodnje i recirkulaciju vode koja se ponovo koristi za ispiranje metalnih delova u galvanizaciji.

Ključne riječi: redizajn, galvanizacija, otpadne vode.

Uvod

Tehnološki proces galvanizacije zahteva sukcesivno potapanje predmeta u više rastvora, gde se obavljaju procesi hemijske i elektrohemijske prirode. Zbog svog geometrijskog oblika i fenomena adhezije, pri izlasku iz svakog rastvora predmeti povlače za sobom količinu tečnosti koja se ne može zanemariti. Zato je važno da se predmet pre prelaska u sledeću fazu obrade dobro ispere. To prouzrokuje stvaranje otpadnih voda koje mogu sadržati jone metala (bakra, nikla, hroma, cinka, kadmijuma, olova, gvožđa, aluminijuma, i dr.), cijanide, kiseline, baze, masti, ulja, organske rastvarače, površinski aktivne materije, fosfate i niz drugih polutanata.

Takođe, nanošenje metalnih prevlaka najčešće se vrši u kiselim elektrolitima. Sastav ovih elektrolita je značajan sa aspekta otpadnih voda jer se nakon nanošenja metalnih prevlaka vrši obavezno ispiranje. Osnova kiselih elektrolita je hidratizirana so metala koji se nanosi, a za povećanje provodljivosti elektrolita koriste se kiseline i to za bakar i hrom sumporna, a za nikal i kadmijum borna kiselina. U sastav ovih elektrolita ulaze i površinsko aktivne materije koje poboljšavaju kvalitet proizvoda.

Jedini razlog primene konvencionalnih sistema za prečišćavanje galvanskih otpadnih voda u Republici Srbiji je ekonomske prirode. Ovi procesi imaju za posledicu stvaranje otpadnog mulja koji, ukoliko se adekvatno ne stabilizuje, može predstavljati izrazito zagađujuću materiju. U svetu se sve više koriste procesi prečišćavanja koje nemaju za posledicu stvaranja sekundarnih otpadnih materija, kao što su elektrohemijska oksidacija i redukcija, jonska izmena, kao i membranski procesi, reverzna osmoza, ultrafiltracija i elektrodijaliza. Ovi procesi omogućuju regeneraciju toksičnih metala, mineralnih ulja i boja, uz dobijanje takvog kvaliteta efluenta koji može da se recirkuliše u tehnološki proces galvanizacije. To znači da primena ovih procesa predstavlja najefikasniji način redizajniranja tretmana otpadnih voda tehnološkog procesa galvanizacije u cilju eliminacije otpadnog mulja i nepovratnog gubitka vrednih elemenata.

Eksperimentalni dio

Prvi pristup redizajniranju tretmana otpadnih voda tehnološkog procesa galvanizacije je uvođenje **reverzne osmoze**, membranskog separacionog procesa, u sistem prečišćavanja.

Svaki sistem za reverznu osmozu sastoji se iz sledećih delova:

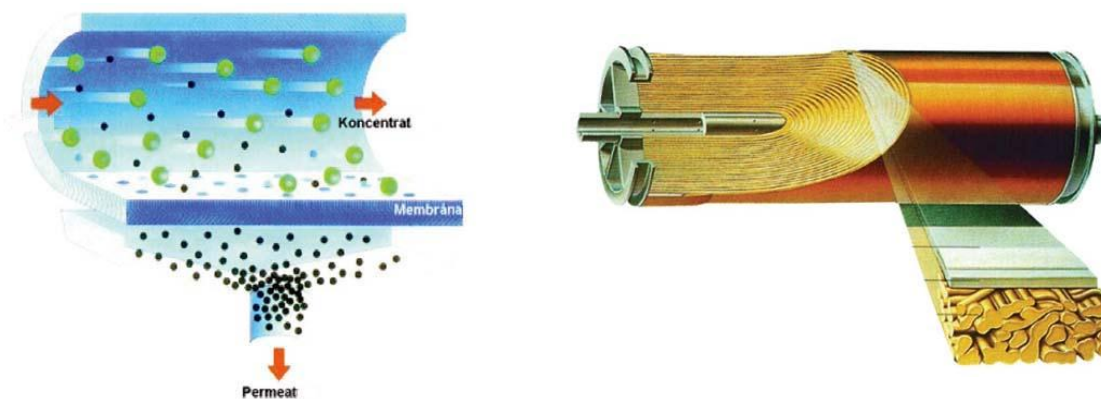
- mehaničkog predfiltera;
- višestepene pumpe visokog pritiska;
- membrana, koje su srce sistema;
- membranskih kućišta;
- CIP sistema za pranje.

Voda se doprema višestepenom pumpom do spiralno namotanih membranskih elemenata gde se prisustvo različitih soli, metala, uklanja izdvajanjem u dva toka. Kada polupropustljiva membrana odvaja dva rastvora različitih koncentracija rastvorljivih čvrstih komponenata, čista voda će teći kroz membranu u koncentrovan rastvor dok se joni, tj. rastvorene soli zadržavaju iza membrane. Ovaj proces je poznat kao osmoza. Za vreme reverzne osmoze izvršen je pritisak na koncentrovaniji rastvor da bi preokrenuo normalan tok osmoze, a time se čista voda izbacuje kroz polupropustljivu membranu u manje propustljiv rastvor. Prečišćeni tok koji prolazi kroz polupropustljivu membranu naziva se permeat, a koncentrovan tok koji je zadržan od membrane je poznat kao koncentrat.

Karakteristično za ovaj proces je da se strujanje obavlja paralelno sa membranom a ne upravno na nju.

Membranski elementi predstavljaju molekulska sita i predstavljaju fizičku barijeru za prolaz rastvorenih soli, te je iz tog razloga potrebno primeniti veliki pritisak od više od 10 bara (koji se postiže višestepenom pumpom za sirovu vodu) da bi se voda primorala da prođe kroz ove fine otvore. Zbog ovih karakteristika najfinijeg oblika filtracije neophodno je prethodno uraditi

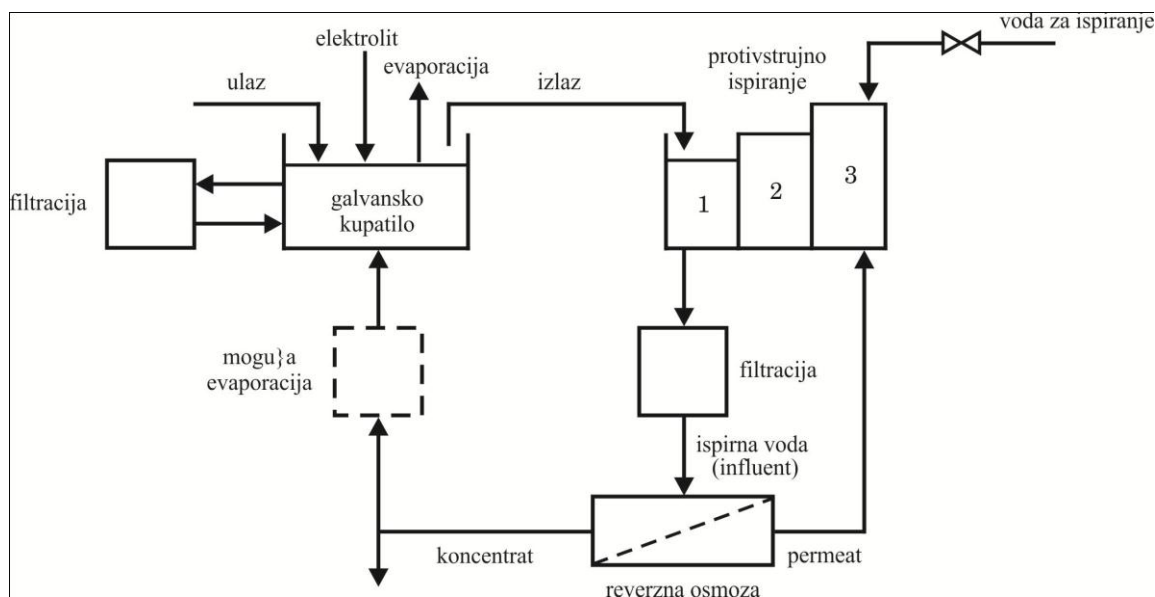
kvalitetan predtretman sirove vode neposredno pre njenog ulaska u sistem reverzne osmoze. Predtretman je od suštinske važnosti za dugoročno efikasan rad uređaja i stabilnost kvaliteta proizvedene vode.



Slika 1. RO moduli

Za reverznu osmozu, idealne su membrane koje imaju visoku vodopropustljivost i nisku propustljivost soli. Tri najčešće korišćena membranska materijala su acetat celuloze, aromatični poliamidi i tanak kompozitni film (sastoji se od tankog filma membrane koja zadržava so na površini, poroznog pomoćnog polimera).

Blok šema primene RO sistema za regenerisanje metala za ponovnu upotrebu u kadama za galvanizaciju je prikazan na slici 2.



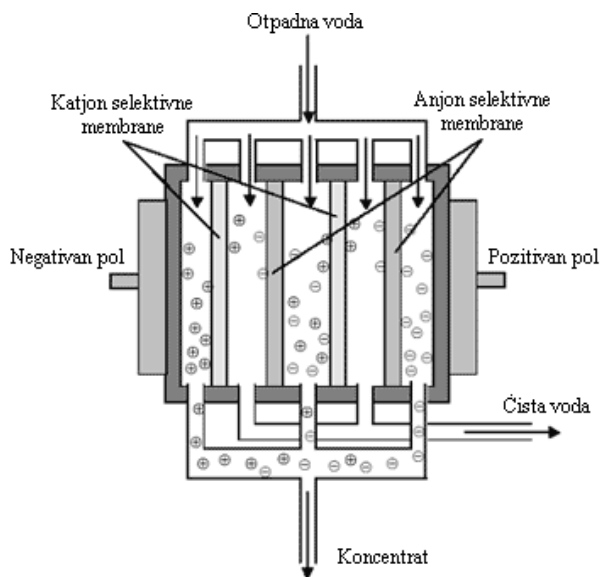
Slika 2. Blok šema RO sistema za tretman galvanskih otpadnih voda

Metalni delovi koji se galvanski nanose automatskim sistemom, kroz kadu sa procesnim rastvorom, povlače sa sobom malu količinu elektrolita u kade za ispiranje. Ispiranje se vrši protivstrujno u odnosu na kretanje metalnih delova. Bez RO sistema regeneracije, otpadne vode se obično ispuštaju iz prve kade. Kada se RO primeni u galvanizacionoj liniji najkoncentrovaniji ispirajući tok se uvodi u jedan od mnogih RO modula. Koncentrat iz modula se vraća u galvanizacionu kadu, a prečišćena voda se vraća u poslednju kadu za ispiranje.

RO sistem može funkcionisati kao niz kada koje funkcionišu na temperaturi iznad 54°C, usled čega na ovim temperaturama evaporacija vode iz kade pomera dotok vode iz RO sistema, u suprotnom, otpadni tok u povratnoj liniji koncentrata bi morao da otkloni otpadnu vodu iz RO koncentrata.

Drugi pristup redizajniranju tretmana otpadnih voda tehnološkog procesa galvanizacije je uvođenje **elektrodijalize**, obzirom da je ona pogodna za otklanjanje ili koncentrovanje različitih vrsta jona (metala, cijanida, borata, sulfata, fosfata i dr.).

Proces prečišćavanja otpadnih voda elektrodijalizom zasniva se na razdvajanju jonizovane materije pod uticajem elektromotorne sile, koja se stvara sa obe strane membrana. Vršiti se u uređajima za elektrodijalizu. Ovaj uređaj ima dve membrane. Jedna je anjonoizmenjivačka i u anodnu zonu propušta anjone. Druga membrana je katjonoizmenjivačka. Smeštena je sa strane katode i propušta katjone u katodni prostor, slika 3.



Slika 3. Uređaj za elektrodijalizu

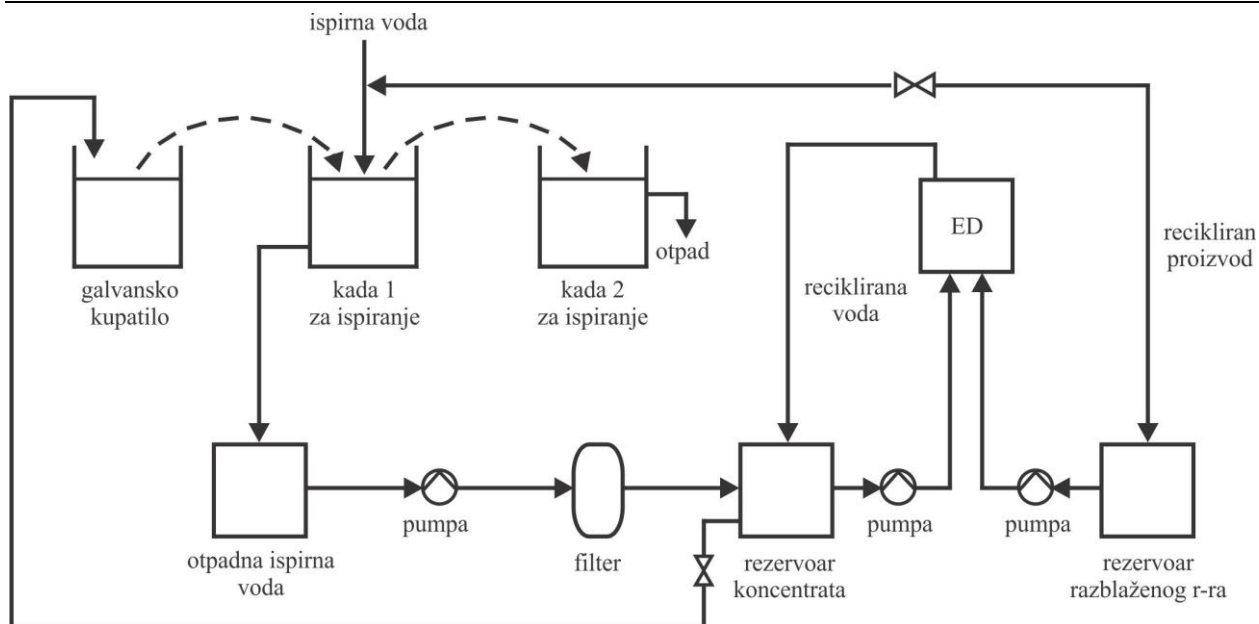
Uređaji za elektrodijalizu za prečišćavanje otpadnih voda obično se prave sa više komora (100-200 komora) sa naizmeničnim katjono i anjonopropusnim membranama. Elektrode se smeštaju u krajnje komore. Kod uređaja sa više komora postiže se najveći prinos u odnosu na električnu energiju.

Osnovni nedostatak elektrodijalize je koncentraciona polarizacija, koja dovodi do taloženja soli na površini membrane i do smanjenja efikasnosti prečišćavanja.

Da bi smanjili probleme grešaka gotovo sve nove elektrodijalitičke (ED) instalacije koriste reverzibilni elektrolitički proces, koji periodično menja polaritet elektrodijalitičkih ćelija. Ovo se postiže korišćenjem membrana koje mogu funkcionisati i kao anjon i kao katjon selektivne, i titanijumske elektrode premazane platinom koje mogu funkcionisati i kao katode i kao anode. Menjanjem polariteta elektrodijalitičkih ćelija tokom i iz koncentrovanih i ispražnjenih pregrada je obrnut. Talozi i površinski filmovi teže da se recikliraju ili se fizički čiste menjanjem toka. Da bi se postigao ovaj obrnuti tok automatski ventilske sistemi se moraju prilagoditi izmenama u pojedinim funkcijama. Za sistem sa ciklusom svakih dvadeset minuta svako obrtanje toka je obično praćeno 1 do 2 minutnim čišćenjem koje otklanja svaki potencijalni zagađujući proizvod. Na slici 4. prikazan je dijagram toka jednog elektrolitičkog sistema koji se koristi za tretiranje ispranih voda u liniji galvanizacije nikla.

Voda koja sadrži soli nikla iz rezervoara 1 se pumpa kroz filter pre tretmana. Ako se u procesu koriste organske hemikalije to može biti filter od aktivnog uglja. U drugom slučaju njegova primarna svrha je da uklanja rastvorene čvrste materije koje mogu pokvariti elektrodijalitički uređaj.

Elektrodijalitički uređaj obično radi pri 275800 do 413700 Pa. Rastvorene soli koji napuštaju uređaj se recikliraju u influent (punjenje) sve dok se ne postigne odgovarajuća koncentracija nikla u rastvoru soli. Hemikalije iz rezervoara koncentrata se recikliraju u galvanizacionu kadu, a proizvedena voda se reciklira u rezervoar za ispiranje.



Slika 4. Blok šema elektrodijalitičkog sistem za tretman galvanskih otpadnih voda

Rezultati i diskusija

Reverzna osmoza predstavlja dominantan proces u prečišćavanju galvanskih otpadnih voda i to sa aspekta efikasnosti i broja zagađujućih materija koja se mogu ukloniti istom vrstom membrane. Konceptualno, sistem reverzne osmoze ima nekoliko prednosti pri tretmanu otpadnih voda:

- I regenerisan solvent i koncentrovan rastvor u nekim slučajevima može se reciklirati u proizvodni proces.
- Reverzna osmoza ne zahteva intenzivne energetske promene kao što je to potrebno pri destilaciji ili evaporaciji. Stoga, cena ove operacije, a ujedno i utrošak energije, je relativno niska.
- Oprema za reverznu osmozu ne zahteva veliki prostor.
- Obzirom da je reverzna osmoza automatizovan proces, zahteva nizak stepen operacione veštine.
- Proces se odvija izotermno.
- Temperatura može biti sobna ili čak i niža.
- Pri odvijanju procesa nema nikakvih faznih promena.
- Proces je kontinualan i sam ne zahteva upotrebu pomoćnih sirovina.
- Postiže se izvanredna selektivnost za pojedine rastvarače, u odnosu na bilo koju rastvorenu materiju (sa malim brojem izuzetaka).
- Izgradnja je modularna, pa je ekonomičnost procesa ista u širokim granicama, proširivanje postrojenja je jednostavno.

Prednosti elektrodijalitičkog sistem za tretman galvanskih otpadnih voda su sledeće:

- Sveukupna konverzija u ED sistemu je 90%, odnosno 90% toka influenta je regenerisano kao proizvedena voda.
- Obzirom da dolazi do gubitka jona između rastvora soli tokova proizvoda koncentracija soli nikla u proizvedenoj vodi je aproksimativno 10% od koncentracije u toku influenta.
- Koncentracija soli u influentu, koncentratu i tokovima proizvedene vode su 14280 mg/dm^3 , 163100 mg/dm^3 i 1309 mg/dm^3 , respektivno.
- Generalno, zahtevi za površinu membrana (dakle glavni troškovi) i utrošak energije se povećavaju sa povećanjem koncentracije u potpuno rastvorenim čvrstim supstancama.

- Kao rezultat, ukoliko se ne postigne odgovarajuća koncentracija toka, ED se obično ograničava na tokove influenta sa umerenim sadržajem potpuno rastvorenih supstanci.
- Većina postojećih sistema se koriste za tretiranje otpadne vode koja ima koncentracije potpuno rastvorenih soli manju od 5000 mg/dm³.
- Kada se proizvede potrebna koncentracija, soli mogu biti koncentrovane do 20% ili više. Ovo je značajno iza mogućeg opsega operacija sistema reverzne osmoze.

Zaključak

Primena membranski procesa, reverzne osmoza i elektrodijalize omogućava regeneraciju toksičnih metala uz dobijanje takvog kvaliteta efluenta koji može da se recirkuliše u tehnološki proces galvanizacije. Na taj način se tercijskim tretmanom, uz kvalitetan predtretman, povećava efikasnost tehnološkog procesa i ostvaruju zahtevi čistih tehnologija.

Reference

1. Stanisaljević, P.M., Tehnologije prerade otpadnih voda i industrijskog opasnog otpada, Visoka tehnička škola strukovnih studija Požarevac, 2010, pp 322-352.
2. Freeman, H.M., Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal, Mc Graw Hill: New York, 1996., p.p. 920
3. Valerdi-Pérez, R., López-Rodríguez, M., Ibáñez-Mengual, J.A., Desalination 137, 2001, 199-206
4. Gasmi, A. Belgaieb, J., Hajji, N., Desalination 137, 2010, 175-180
5. Dermentzis K., Journal of Hazardous Materials 173, 2010, 647-652



DESIGN SOLUTIONS FOR THE TREATMENT OF WASTEWATER FROM THE PRODUCTION OF CELULOSE AND PAPER

PROJEKTNJA REŠENJA PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA PROIZVODNJE CELULOZE I PAPIRA

Stanisavljević Miodrag¹, Krstić I.², Takić Lj.³, Lazarević V.⁴

¹High Technical School of Professional Studies, Požarevac,
Faculty of Occupational Safety of Niš, ³Faculty of Technology, Leskovac,
⁴Institute for Preventive and Medical Protection, Niš

¹Visoka tehnička škola strukovnih studija Požarevac,
²Fakultet zaštite na radu u Nišu, ³Tehnološki fakultet u Leskovcu,
⁴Zavod za preventivnu medicinsku zaštitu u Nišu

vode@ptt.rs; ivan.krstic@znrak.ni.ac.rs; ljilja_t@yahoo.com; vesnalostlock@gmail.com;

Abstract

Cellulose and paper factory "FOPA" from Vladicin Han is one of the biggest pollutants of surface waters in Serbia, whose influence through the South Morava River reflects negatively on the river Danube. Wastewaters were found to have significant concentrations of easily sedimented and suspended matter, as well as high organic pollution (COD from KMnO_4 and 20°C BOD_5), then a high concentration of sulphites, phenols and tannins. Qualitative - quantitative characteristics of wastewater, as well as calculated required degrees of purification by the relevant pollutants, from 97.8% to 20°C BOD_5 to 99.98% for phenols, show the wrong location of the factory due to the low receiving power of South Morava in this profile. In this sense, the paper will represent the plant design solutions for conventional collective wastewater treatment, the ozonization process as a final and non-conventional treatment, the application of membrane processes.

Key words: production of cellulose and paper, wastewater, treatment plant.

Izvod

Fabrika celuloze i papira "FOPA" iz Vladičinog Hana spada u najveće zagađivače površinskih voda u Srbiji, čiji uticaj se preko reke Južne Morave negativno odražava na reku Dunav. U otpadnim vodama su utvrđene značajne koncentracije lako taloživih (sedimentnih) i suspendovanih materija, kao i veliko organsko zagađenje (HPK iz KMnO_4 i 20°C BPK_5), zatim velike koncentracije sulfita, fenola i tanina. Kvalitativno - kvantitativne karakteristike otpadnih voda, kao i proračunati potrebni stepeni prečišćavanja po relevantnim polutantima, od 97,8% za 20°C BPK_5 do 99,98% za fenole, ukazuju nam na pogrešnu lokaciju fabrike, zbog male prijemne moći Južne Morave na ovom profilu. U tom smislu, u radu će biti prikazana projektna rešenja postrojenja za konvencionalno prečišćavanje zbirnih otpadnih voda, sa ozonizacijom kao završnim procesom i nekonvencionalno prečišćavanje, primenom membranskih separacionih procesa.

Ključne riječi: proizvodnja celuloze i papira, otpadne vode, prečišćavanje.

Uvod

Tehnološki proces proizvodnje celuloze i papira zahteva upotrebu velike količine ulazne vode. To ima za posledicu nastanak otpadnih voda, koje se javljaju u vidu crnih ("crni lug") i belih otpadnih voda. "Crni lug" sadrži veliku koncentraciju organskih materija (HPK=8000 mgO₂/l i 20°C BPK₅=2000 mg O₂/l), fenola, tanina, lignina itd. Bele vode se javljaju kao posledica obrade starog papira sa ciljem dobijanja papirne mase. Karakteristike belih otpadnih voda je veliki sadržaj vlaknastih materija, a ujedno mala koncentracija rastvorenih organskih materija.

Obzirom na potrošnju velike količine tehnološke vode, potrebno je izvršiti njenu recirkulaciju, što omogućuje tehnologija sa ozonizacijom u tercijarnom tretmanu. U cilju ostvarivanja efikasnih, ekoloških i ekonomski opravdanih tehnologija, za prečišćavanje otpadnih voda treba primeniti membranske separacione procese (ultrafiltracija i reverzna osmoza). Primenom ovih procesa, osim recirkulacije vode, vrši se i rekuperacija sirovina.

Eksperimentalni dio

Višegodišnje fizičko-hemijske analize karakteristika zbirnih otpadnih voda Fabrike omotnog papira i ambalaže "FOPA" iz Vladičinog Hana ukazuju na velike koncentracije polutanata. Rezultati fizičko-hemijskih analiza koji su dobijeni eksperimentalno obrađeni su srednje-kvadratnom aproksimacijom, tabela 1.

Tabela 1. Fizičko - hemijske karakteristike zbirnih otpadnih voda DD "FOPA" iz Vladičinog Hana

Pokazatelji	Jed. mere	Minimalne vred.	Maksimal. vred.	Srednje vredn.
Temperatura vode		10	20	10-20
Boja vode (izgled)		Svetlo braon	Mrka	Svetlo braon-mrka
Plivajuće materije		Ima	Ima	Ima
pH vrednost		7	9,5	7-9,5
Sedimentne mat. za 2h	ml/l	30	60	45
Suspend.mat. na 105 ⁰ C	mg/l	502	1341	921,5
HPK iz KMnO ₄	mgO ₂ /l	7286	11318	9302
BPK ₅	mgO ₂ /l	920	1919	1419
HPK (iz K ₂ Cr ₂ O ₇)	mgO ₂ /l	3748	4332	4040
Hloridi	mg/l	45	70	57,5
Sulfati	mg/l	460	1018	739
Sulfiti	mg/l	137	204	170,5
Fenoli	mg/l	13,84	54,5	37,17
Tanini (lignini)	mg/l	140	1472	806

Iz tabele 1. uočavamo značajne koncentracije lako taloživih (sedimentnih) i suspendovanih materija, kao i veliko organsko zagađenje (HPK iz KMnO₄ i 20°C BPK₅), zatim velike koncentracije sulfita, fenola i tanina - lignina.

S obzirom na veliki maseni protok ($G_{\text{stv.}}$, tabela 2.) relevantnih polutanata u otpadnim vodama DD FOPA, a u odnosu na prijemnu moć Južne Morave ($_{\text{min}}Q_{95\%}=1,45 \text{ m}^3/\text{s}$) i FMDK=0,35 na profilu Vladičinog Hana, utvrđen je proračunom potreban stepen prečišćavanja po metodologiji Katastra zagađivača.

Tabela 2. Potreban stepen prečišćavanja otpadnih voda po relevantnim polutantima iz DD FOPA Vladičin Han ($_{min}Q_{95\%} = 1,45 \text{ m}^3/\text{s}$ i $FMDK = 0,35$)

Parametar	C _{sr} (mg/l)	G _{stv} (kg/h) za Q _{otv.v.} =234 m ³ /h	G _{dozv} (kg/h)	PSP (%)	C _{oček.} (mg/l)	MDK	Rang
20°C BPK ₅	1419	332,046	7,308	97,8	63,61	4	I
HPK iz KMnO ₄	9302	2176,668	21,924	98,99	416,98	12	I
Sulfiti	170,5	39,897	0,0913	99,77	7,64	0,05	I
Tanini	806	188,604	0,9135	99,52	36,13	0,50	I
Fenoli	34,17	7,995	0,00182	99,98	1,53	0,001	I

Iz tabele 2. uočavamo veoma visoke potrebne stepene prečišćavanja i to od 97,8% za 20°C BPK₅ do 99,98% za fenole. Upravo nam ovo ukazuje na pogrešnu lokaciju velikog zagađivača, zbog male prijemne moći Južne Morave na ovom profilu.

U odnosu na kvalitativno-kvantitativne karakteristike otpadnih voda, kao i potrebne stepene prečišćavanja po relevantnim polutantima, prvi pristup je primena postrojenja za prečišćavanje zbirnih otpadnih voda sa ozonizacijom kao završnim procesom, slika 1.

Zbog velike efikasnosti koju treba da ostvari postrojenje, tehnološka shema treba da sadrži: prethodno, stimulisano primarno, sekundarno i tercijarno prečišćavanje.

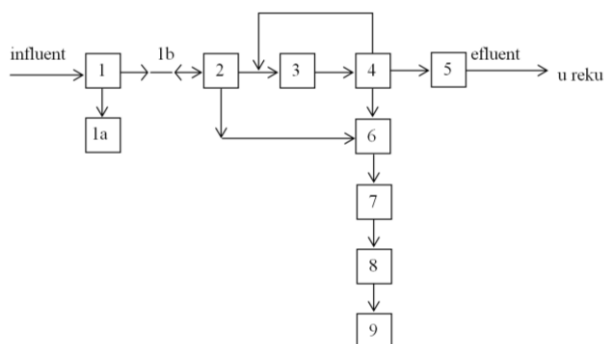
Prethodno prečišćavanje se sastoji od mehaničkog uklanjanja grubo dispergovanih čestica finim rešetkama (sitima), što omogućava dalje nesmetan rad postrojenja. Da ne bi bio oštećen, merač protoka je na liniji vode posle grubog mehaničkog prečišćavanja.

Stimulisano primarno prečišćavanje se izvodi u primarnom taložniku, pri čemu se korekcija pH i taloženje vrši i kalcijumhidroksidom uz dodavanje koagulanta (Al₂(SO₄)₃) i flokulanta (PAA). Cilj primarne faze prečišćavanja je da se ukloni deo ukupnog organskog zagađenja (50-70%) i poboljša mala biorazgradivost (15,25%) organskih materija, što bi omogućilo efikasnu primenu sekundarne faze prečišćavanja.

Za sekundarnu fazu prečišćavanja otpadnih voda ove industrije mogu se koristiti sledeći tehnološki postupci:

- Postupak bez recirkulacije aktivnog mulja - postupak potpunog mešanja: kratkotrajna intenzivna aeracija i visoka koncentracija aktivnog mulja (efikasnost po 20°C BPK₅ do 80%)
- Postupak sa recirkulacijom aktivnog mulja - postupak kratkotrajne aeracije: kratko zadržavanje u aeratoru sa visokom koncentracijom aktivnog mulja, reaktivacija povratnog mulja aeracijom pre ulaza u bioaeracione bazene.

Treća faza prečišćavanja ima za cilj dodatno uklanjanje organskog zagađenja, kao i uklanjanje slabo biološki razgradivih organskih materija (fenoli, tanini i dr.). Kao završna faza za oksidaciju organskog zagađenja može se primeniti ozonizacija.



Linija vode:

influent - neprečišćene zbirne otpadne vode iz industrije za proizvodnju celuloze i papira;

1 mehaničko prečišćavanje finom rešetkom;

1a kontejner za materijal uklonjen rešetkom, koji se odlaže na komunalnu deponiju;

- 1b merač protoka;
- 2 primarni taložnik u kome se vrši korekcija pH i taloženje pomoću $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uz dodavanje $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i eventualno PAA;
- 3 bioeracioni bazen sa aktivnim muljem;
- 4 sekundarni taložnik iz koga se deo mulja reaktivira i recirkuliše u bioeracioni bazen, a višak mulja ide na preradu sa muljem iz primarnog taložnika;
- 5 reaktor za oksidaciju ozonom (ozonizator) i efluent - prečišćene zbirne otpadne vode iz industrije za proizvodnju celuloze i papira koje se upuštaju u reku II klase.

Linija mulja:

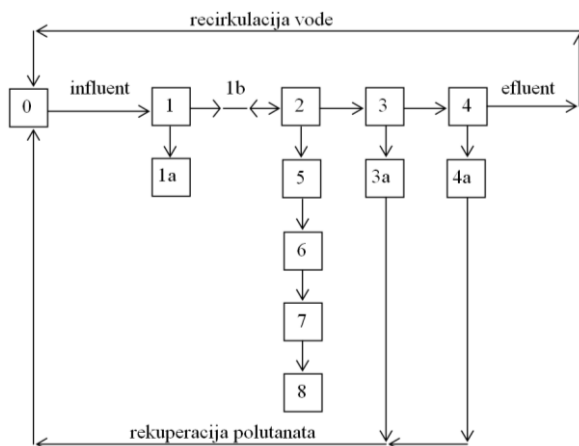
- 6 zgušnjivač mulja;
- 7 digestor mulja (anaerobni reaktor) - dobijanje biogasa (CH_4 i CO_2);
- 8 polja za sušenje mulja i
- 9 transport i dispozicija stabilizovanog mulja (može se koristiti kao đubrivo u poljoprivredi ili slobodno odlagati na komunalnu deponiju).

Slika 1. Tehnološka shema konvencionalnog postrojenja za prečišćavanje zbirnih otpadnih voda iz proizvodnje celuloze i papira, sa ozonizacijom kao završnim procesom

U cilju ostvarivanja potpunog prečišćavanja otpadnih voda iz tehnološkog procesa proizvodnje celuloze i papira, sa recirkulacijom vode i rekuperacijom sirovina, koriste se membranski separacioni procesi (ultrafiltracija i reverzna osmoza).

Ultrafiltracijom se vrši uklanjanje organskih makromolekula primenom modula sa šupljim vlaknima, posle mehaničkog (prethodnog) i primarnog prečišćavanja, a pre reverzne osmoze koja se koristi za uklanjanje rastvorenih materija primenom modula cevnog tipa.

Na slici 2. prikazana je tehnološka shema postrojenja za potpuno prečišćavanje zbirnih otpadnih voda iz tehnološkog proces proizvodnje celuloze i papira, primenom membranskih separacionih procesa (ultrafiltracija i reverzna osmoza).



Linija vode:

- 0 tehnološki proces proizvodnje celuloze i papira (zagađivač);
- influent - neprečišćene zbirne otpadne vode iz tehnološkog procesa proizvodnje celuloze i papira;
- 1 mehaničko prečišćavanje finom rešetkom;
- 1a kontejner za materijal uklonjen rešetkom, koji se odlaže na komunalnu deponiju;
- 1b merač protoka;
- 2 primarni taložnik u kome se vrši korekcija pH i taloženje pomoću $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uz dodavanje $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i eventualno poliakrilamida (PAA);
- 3 ultrafiltracija sa modulima od šupljih vlakana;
- 3a rezervoar za koncentrovani tok koji je nastao separacijom ultrafiltracijom. Ovaj koncentrat se spaja sa koncentratom nastalim separacijom reverznom osmozom i vraća se u tehnološki proces proizvodnje (rekuperacija polutanata);
- 4 revrzna osmoza sa cevnim modulima;
- 4a rezervoar za koncentrovani tok (koncentrat) koji je nastao separacijom reverznom osmozom. Ovaj koncentrat se spaja sa koncentratom nastalim separacijom ultrafiltracijom i vraća se u tehnološki proces proizvodnje (rekuperacija polutanata) i efluent - prečišćene zbirne otpadne vode iz tehnološkog procesa proizvodnje koje se ponovo vraća u tehnološki proces (recirkulacija vode).

Linija mulja:

- 5 zgušnjivač mulja;
- 6 centrifuga za dehidraciju mulja (centrifugalni dekanteri);
- 7 polja za sušenje mulja i
- 8 spaljivanje osušenog mulja u kotlovima sa ugljem u pogonu energane.

Slika 2. Tehnološka shema postrojenja za potpuno prečišćavanje zbirnih otpadnih voda iz proizvodnje celuloze i papira primenom membranskih separacionih procesa

Rezultati i diskusija

S obzirom na veliki maseni protok relevantnih polutanata u otpadnim vodama "FOPE", a u odnosu na prijemnu moć Južne Morave ($_{\min}Q_{95\%}=1,45 \text{ m}^3/\text{s}$) i FMDK=0,35 na profilu Vladičinog Hana, po metodologiji Katastra zagađivača utvrđen je potreban stepen prečišćavanja po osnovu HPK iz $\text{KMnO}_4=98,99\% \approx 99\%$. Prosečna koncentracija HPK iz KMnO_4 je $9302 \text{ mg O}_2/\text{l}$ u zbirnim otpadnim vodama.

Ako znamo da se parcijalna i konačna efikasnost postrojenja izračunava po jednačini:

$$E(\%) = \frac{C_u - C_i}{C_u} \cdot 100\%$$

Gde je:

C_u - koncentracija posmatranog polutanta na ulazu u postrojenje (influent) ili u određenu fazu prečišćavanja na postrojenju i

C_i - koncentracija posmatranog polutanta na izlazu iz postrojenja (effluent) ili iz određene faze prečišćavanja na postrojenju.

Pošto je utvrđeno koju efikasnost treba da ostvari postrojenje po relevantnim polutantima (PSP(%)), cilj je izračunati izlaznu koncentraciju iz postrojenja (effluent) kao i parcijalne izlazne koncentracije iz svake faze prečišćavanja u odnosu na njihovu efikasnost za posmatrane relevantne polutante.

$$C_i = C_u - (E \cdot C_u)$$

Ako primenimo prethodnu jednačinu za ulaznu koncentraciju ukupnog organskog zagađenja C_{HPK} iz $\text{KMnO}_4=9302 \text{ mgO}_2/\text{l}$ i zahtevanu efikasnost od 99%, dobija se izlazna koncentracija (effluent) koja će zadovoljavati propisane kriterijume za prijemnik (reku Južnu Moravu).

$$C_i = 9302 \text{ mgO}_2/\text{l} - (0,99 \cdot 9302 \text{ mgO}_2/\text{l})$$

$$C_i = 9302 \text{ mgO}_2/\text{l} - 9209 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

$$C_i = 93 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

Analiza parcijalnih efekata prečišćavanja po fazama na postrojenju u odnosu na ukupno organsko zagađenje (HPK iz KMnO_4) je za:

- mehaničko prečišćavanje finom rešetkom manje od 5%, usvajamo efekat uklanjanja 2%. Kada umanjimo ulaznu koncentraciju HPK iz KMnO_4 koja je $9302 \text{ mgO}_2/\text{l}$ za 2% izlazna koncentracija nakon proceđivanja otpadne vode na rešetki biće $9116 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Ova izlazna koncentracija predstavlja ulaznu koncentraciju za narednu fazu prečišćavanja (primarno prečišćavanje);
- stimulisano primarno taloženje ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i PAA) u opsegu od 70% do 90%, usvajamo minimalni efekat uklanjanja od 70%. Kada umanjimo ulaznu koncentraciju u primarni taložnik za 70% izlazna koncentracija nakon stimulisano primarnog taloženja biće $2735 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Ova izlazna koncentracija predstavlja ulaznu koncentraciju za narednu fazu prečišćavanja (sekundarno prečišćavanje);
- sekundarno prečišćavanje (bioaeracioni bazen sa sekundarnim taložnikom) u opsegu od 60% do 70%, usvajamo efekat uklanjanja od 65%. Kada umanjimo ulaznu koncentraciju u sekundarnom prečišćavanju za 65% izlazna koncentracija nakon sekundarnog taloženja biće $957 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Ova izlazna koncentracija predstavlja ulaznu koncentraciju za narednu fazu prečišćavanja (tercijarno prečišćavanje) i
- tercijarno prečišćavanje (reaktor za oksidaciju ozonom - ozonizator) u opsegu od 95% do 99%, usvajamo minimalni efekat uklanjanja od 95%. Kada umanjimo ulaznu koncentraciju u tercijarnom prečišćavanju za 95% izlazna koncentracija nakon reaktora u kome se vrši oksidacija ozonom, tj. efluenta biće $48 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Zahtevana izlazna koncentracija ukupnih organskih materija (HPK iz KMnO_4) iz postrojenja je $93 \text{ mgO}_2/\text{l}$, a ostvarena prema datoj analizi biće $48 \text{ mgO}_2/\text{l}$ što u potpunosti zadovoljava postavljene kriterijume ($C_{\text{oček.}}$, $G_{\text{dozv.}}$ i PSP).

Prednosti prečišćavanja zbirnih otpadnih voda korišćenjem membranskih separacionih procesa ogledaju se u sledećem:

- Ultrafiltracijom koja se koristi za uklanjanje organskih makromolekula primenom modula sa šupljim vlaknima, posle mehaničkog (prethodnog) i primarnog prečišćavanja, a pre reverzne osmoze koja se koristi za uklanjanje rastvorenih materija primenom modula cevnog tipa, postiže se potpuno prečišćavanje otpadnih voda iz proizvodnje celuloze i papira i omogućava recirkulacija vode i rekuperacija sirovina (polutanata).
- Upotrebom modula cevnog tipa, iz otpadnih voda koje su imale $_{20^{\circ}\text{C}}\text{BPK}_5$ 3870 mgO₂/l, dobijena je bistra voda koja se može vratiti u tehnološki proces proizvodnje.

Zaključak

Poštovanjem nauke i struke, a u skladu sa savremenim tendencijama u prečišćavanju otpadnih voda industrije celuloze i papira rad daje sveobuhvatnu karakterizaciju i projektna rešenja najvećeg pojedinačnog zagađivača poršinskih voda u Republici Srbiji - Fabrike omotnog papira "FOPA" iz Vladičinog Hana. Prikazane su višegodišnje fizičko-hemijske analize otpadnih voda urađene eksperimentalno, a rezultati obrađeni srednje-kvadratnom aproksimacijom. Utvrđeno je veliko organsko zagađenje (HPK iz KMnO₄ i $_{20^{\circ}\text{C}}\text{BPK}_5$), zatim velike koncentracije opasnih materija: sulfita, fenola i tanina - lignina (tabela 1.). Na osnovu tabele 1, a korišćenjem metodologije katastra zagađivača proračunati su: stvarni maseni protok, dozvoljeni maseni protok, očekivana koncentracija nizvodno nakon potpunog mešanja otpadne i rečne vode i utvrđen je rang zagađenja. Kao sublimacija prethodnih proračuna definisan je potreban stepen prečišćavanja po relevantnim polutantima (tabela 2.).

Na osnovu prethodnih istraživanja data su projektna rešenja tehnologija prečišćavanja zbirnih otpadnih voda koja su detaljno analizirana i diskutovana. Projektmo rešenje sa ozonizacijom, kao završnim procesom, omogućuje zadovoljavajući kvalitet efluenta i recirkulaciju vode. Takođe se može izvršiti reciklaža organskih materija kroz dobijanje biogasa (CH₄ i CO₂) u anaerobnom reaktoru. Posebno važna je primena inovativnog projektnog rešenja na bazi membranskih separacionih procesa (reverzna osmoza i ultrafiltracija) koja predstavlja oblast od velikog praktičnog značaja sa aspekta prečišćavanja otpadnih voda, recirkulacije vode, rekuperacije sirovina i kontrole zagađivanja vodotokova. Primena ovih procesa, uz adekvatno prethodno i primarno prečišćavanje, omogućuje zatvaranje ciklusa zagađivanja i ostvarivanja totalnih tehnologija prerade.

Reference

1. Stanisljević, P.M., Tehnologije prerade otpadnih voda i industrijskog opasnog otpada, Visoka tehnička škola strukovnih studija Požarevac, 2010, pp 322-352.
2. Metcalf and Eddy, Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, McGraw-Hill: New York, San Francisco, St. Louis, International Edition, 2003, pp 1112-1126
3. Stanislavljević, P.M., Veljković N., Raumverteilung Der Verunfeinigung Aus Zellulose Und Verparkkungspapier - Fabrik Langs Morava Flusses Als Donau Zuflusses, 32. Konferenz der IAD, Wien - Osterreich, Wissenschaftliche Referate, 1997, pp 481-484
4. Vijayalakshmi, A., Lawrence Arockiasamy, D., Nagendran, A., Mohan, D., Separation and Purification Technology 62, 2008, 32-38



SWQI AS AN INDICATOR OF EKOLOGICAL PROBLEM ALONG THE RIVER SOUTH MORAVA

SWQI KAO INDIKATOR EKOLOŠKOG PROBLEMA DUŽ TOKA REKE JUŽNE MORAVE

Takić Ljiljana¹, Stanisavljević M.², Lazarević V.³, Krstić I.⁴

¹Faculty of Technology, Leskovac, ²High Technical School of Professional Studies, Požarevac

³Institute for Preventive and Medical Protection, Niš, ⁴Faculty of Occupational Safety of Niš

¹Tehnološki fakultet u Leskovcu, ²Visoka tehnička škola strukovnih studija Požarevac,

³Zavod za preventivnu medicinsku zaštitu u Nišu, ⁴Fakultet zaštite na radu u Nišu,
ljilja_t@yahoo.com; vode@ptt.rs; vesnalostlock@gmail.com; ivan.krstic@znrfak.ni.ac.rs;

Abstract

The aim of this paper is to evaluate the state of water quality at the hydrological measuring stations based on the calculated SWQI index values, and to draw attention to the current pollution and present ecological problem of the river South Morava. The water quality is determined by the Serbia Water Quality Index (SWQI) method using data set provided by the Hydro-meteorological service of the Republic of Serbia for the year 2009. The investigation of the water quality of the South Morava River included five hydrology measuring stations situated at specific distances from the confluence up the river flow: (1) Mojsinje 1 - 18,1 km - entry point, (2) Aleksinac - 61,8 km, (3) Grdelica - 163 km, (4) Vladičin Han - 195 km, and (5) Ristovac - 237 km -exit point. SWQI values show that the South Morava River water quality for the first four measuring stations is in the range from 72-78 SWQI, which corresponds to the descriptive indicator "good water". The water quality at the exit profile of the South Morava River at Ristovac measuring station corresponds to the descriptive indicator "bad water" with SWQI index value 69, which clearly indicates the presence of significant ecological problem, polluter at this profile, the FOPA Factory of cellulose and wrapping paper of Vladičin Han.

Key words: SWQI water quality indeks, ecological problem

Izvod

Istraživanje u radu obuhvata monitoring kvaliteta voda, primenom Serbian Water Quality Index (SWQI), kao indikatora uticaja zagađenja i prisutnog ekološkog problema. Cilj rada je da se metodom SWQI, oceni stanje kvaliteta vode reke Južne Morave na hidrološkim mernim stanicama, korišćenjem fonda podataka RHMZ Srbije za 2009. godinu. Istraživanjem stanja kvaliteta vode reke Južne Morave obuhvaćeno je pet hidroloških mernih stanica na određenom rastojanju od ušća duž toka reke, i to: 1. Mojsinje - 18,1km - ulazni profil, 2. Aleksinac - 61,8km, 3. Grdelica - 163km, 4. Vladičin Han - 195km i 5. Ristovac - 237 km - izlazni profil. Vrednosti SWQI pokazuju da je kvalitet vode Južne Morave duž toka, za prve četiri merne stanice, u rasponu od 72-78 SWQI, što odgovara opisnom indikatoru „dobra voda“. Kvalitet vode na izlaznom profilu reke Južne Morave na mernoj stanici Ristovac odgovara opisnom indikatoru „loša voda“ sa vrednošću indeksa SWQI 69, što jasno ukazuje na prisustvo značajnog ekološkog problema, zagađivača na ovom profilu, Fabrike celuloze i omotnog papira „FOPA“ iz Vladičinog Hana.

Ključne riječi: SWQI indeks kvaliteta vode, ekološki problem.

Uvod

Reka Južna Morava izvire u podnožju Skopske Crne Gore, u današnjoj Republici Makedoniji. Nastaje od Ključevske i Slatinske reke, koje stvaraju reku Golema, koja je, kad pređe makedonsko-srpsku granicu, poznata kao Binačka Morava. Posle 49 km, toka Binačka Morava se sastaje sa Preševskom Moravicom kod Bujanovca u Južnu Moravu. Reka Južna Morava pripada crnomorskom slivu, sa površinom sliva od 15,469 km² i prosečnim protokom na ušću 100 m³/s. Tok Južne Morave predstavlja kompozitnu dolinu koju čini naizmenično smenjivanje klisura i kotlina sa 157 pritoka od kojih su najvažnije: Jablanica, Veternica, Pusta reka i Toplica, Vrla, Vlasina, Nišava i Sokobanjska Moravica.



Slika 1. Sliv reke Južne Morave [1]

Tok reke Južna Morava je dugačak 295 km. Teče uglavnom smerom jug-sever, od makedonske granice do centralne Srbije, gde se kod Stalaća spaja sa Zapadnom Moravom u Veliku Moravu. Južna Morava ima značajan potencijal za proizvodnju električne energije, ali se ona ne koristi. U izvesnoj meri, njena voda se koristi za navodnjavanje. Najvažniju ulogu, dolina reke ima u saobraćaju. Ona je prirodni put za železnicu, autoput Beograd-Skopje –Solun [1].

Oceni stanja kvaliteta vode reke Južne Morave, prepoznavanju i proceni ekološkog problema i zaštiti mora se posvetiti posebna pažnja s obzirom da je to jedan od najvrednijih prirodnih vodenih resursa u Srbiji. Obim, vrsta i učestalost ispitivanja kvaliteta vodotoka u Republici Srbiji propisani su Programom ispitivanja kvaliteta voda. Prema usvojenoj metodologiji, osnovni fizičko – hemijski pokazatelji ispituju se jednom mesečno. Dopunski fizičko-hemijski pokazatelji određuju se najmanje četiri puta godišnje, a metali i ostale štetne i opasne materije tri do dvanaest puta godišnje zavisno od privrednog značaja dela vodotoka. Ukupna radioaktivnost meri se dva do sedam puta tokom godine na svim važnijim profilima. Predmet istraživanja je analiza kvaliteta vode reke Južne Morave kroz Srbiju korišćenjem fonda podataka RHMZ Srbije za 2009. godinu [2].

Eksperimentalni dio

Površinske vode su složeni višekomponentni sistemi čije izučavanje zavisi od primene i usvajanja činjenica, principa i metoda hemije, fizike, geologije, hidrologije, meteorologije, matematike i drugih nauka, da bi se rešili problemi koji su u osnovi ekološke prirode. Specifičnost i kompleksnost hemijskog sastava površinskih voda i pokazatelja kvaliteta kao posledica u njoj rastvorenih mineralnih i organskih materija, gasova, koloida, suspendovanih čestica i mikroorganizama, dospelih u vodi prirodnim ili veštačkim procesima, naglašavaju značaj primene indeksnih metoda za njihovo ocenjivanje iznalaženjem zajedničkog faktora koji obuhvata kvalitet kao celinu.

Kontrola kvaliteta površinskih voda našom regulativom podrazumeva primenu Uredbe o kategorizaciji vodotoka i Uredbe o klasifikaciji voda u Republici Srbiji (Sl. glasnik SRS, br. 5/68). Svi vodotoci su razvrstani u četiri kategorije, odnosno definisane su zahtevane klase kvaliteta vode na određenim potezima vodotoka. Površinska voda je zatim razvrstana prema graničnim vrednostima pokazatelja kvaliteta u I, II, II, III, IV i VK klase. Kategorizacija se vrši na osnovu sledećih pokazatelja: suspendovane materije, ukupni suvi ostatak, pH, rastvoreni kiseonik, BPK₅, stepen saprobnosti po Libmanu, stepen biološke produktivnosti, najveći broj koliformnih klica, vidljive otpadne materije, primetna boja i primetan miris [3].

Ovom Uredbom nije dat postupak kako da se na osnovu pojedinačno kategorisanih jedanaest pokazatelja kvaliteta odredi zajednička klasa koju treba uporediti sa propisanom. Daljim unapređenjem regulative, donešena je „Uredba o klasifikaciji voda međurepubličkih vodotoka, međudržavnih voda i obalnog mora Jugoslavije” kojom su vodotoci takođe razvrstani u četiri kategorije. Pri tom je kvalitativna kategorizacija proširena novim pokazateljima (zasićenje kiseonikom % O₂, HPK, toksične materije i stepen radioaktivnosti). Međutim, kao i u kod prethodne Uredbe nije dat postupak određivanja sumarne klase kvaliteta na osnovu klase svakog pojedinačnog pokazatelja kvaliteta [4]. Zakonom nije precizno definisan postupak konačne procene ukupne klase kvaliteta vodotoka što ostavlja mesta za mnoge prouzvoljne procene.

U agenciji za zaštitu životne sredine Ministarstva životne sredine i prostornog planiranja Republike Srbije razvijen je indikator životne sredine za oblast voda namenjen izveštavanju javnosti i stručnjaka o stanju kvaliteta voda. Indikator se zasniva na metodi Water Quality Index (*Development of a Water Quality Index, Scottish Development Department, Engineering Division, Edinburgh, 1976*) [5] prema kojoj deset odabranih parametara (zasićenost kiseonikom, koliformne bakterije, BPK₅, pH vrednost, oksidi azota, fosfati, suspendovne materije, amonijum jon, temperatura i provodljivost) svojim svojstvima reprezentuju osobine površinskih voda svodeći ih na jedan indeksni broj. Udeo svakog od deset odabranih parametara na ukupni kvalitet vode nema isti relativni značaj, zato je svaki od njih dobio svoju težinu i broj bodova prema udelu u ugrožavanju kvaliteta. Sumiranjem proizvoda ($q_i \times w_i$) dobija se indeks 100 kao idealan zbir težina svih parametara. Koliko će indeksnih poena u rasponu od 0 do 100 pripasti nekoj vodi zavisi od osvojenih poena pojedinih parametara. Klasifikacioni sistem opisivanja kvaliteta površinskih voda metodom Serbian Water Quality Index (SWQI) predstavlja način procenjivanja kvaliteta za grupu odabranih parametara, tako da se primenom ove metode može dobiti sveobuhvatna ocena stanja kvaliteta površinskih voda.

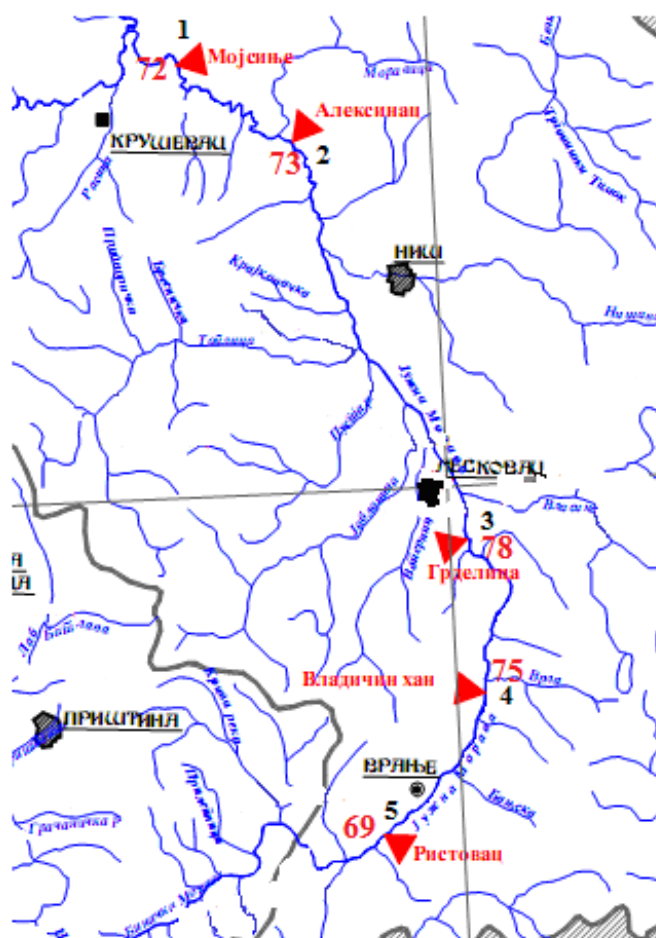
Indikatori kvaliteta površinskih voda metodom SWQI dobijeni su komparacijom pokazatelja kvaliteta prema našoj klasifikaciji i originalnoj metodi WQI [5, 6]. Usvojeni klasifikacioni kriterijum opisnog indikatora kvaliteta i određivanje klase površinske vode na osnovu izračunate vrednosti SWQI indeksnog broja prikazani su u tabeli 1 [7].

Tabela 1. Klasifikacija površinskih voda metodom Water Quality Index [7]

WQI-MDK (I klasa)		WQI-MDK- II klasa	WQI-MDK- III klasa	WQI-MDK- IV klasa
85 - 84		74 - 69	56 - 44	51 - 35
100 - 90	89 - 84	83 -72	71 - 39	38-0
Odličan	Veoma dobar	Dobar	Loš	Veoma loš
Serbian Water Quality Index (SWQI)				

Srednje kvantitativne vrednosti odabranih izmerenih parametara vode reke Južne Morave izračunavju se na osnovu fonda podataka RHMZ Srbije koji su objavljeni u Hidrološkom godišnjaku - kvalitet voda 2009.godine [2]. Numerička vrednost indeksa kvaliteta vode izračunata je korišćenjem softverskog paketa: "Izračunajte vaš SWQI"- Agencije za zaštitu životne sredine Ministarstva životne sredine i prostornog planiranja Republike Srbije [7].

Istraživanjem stanja kvaliteta vode reke Južne Morave obuhvaćeno je pet hidroliških mernih stanica na određenom rastojanju od ušća duž toka reke, i to: 1. Mojsinje - 18,1km - ulazni profil, 2. Aleksinac - 61,8km, 3. Grdelica - 163km, 4. Vladičin Han - 195km i 5. Ristovac - 237km - izlazni profil. Na slici 1 prikazana je karta profila na kojima je vršeno analiziranje kvaliteta vode reke Južne Morave i pet mernih stanica sa izračunatim vrednostima SWQI indeksa za ispitivani period.



Slika 2. Karta profila na kojima je vršeno ispitivanje kvaliteta vode Južne Morave [2]

Rezultati

Analiza kvaliteta vode Južne Morave polazi od fonda podataka RHMZ Srbije objavljenih u Hidrološkom godišnjaku – Kvalitet voda za 2009. godinu, a vrši se sračunavanjem srednjih vrednosti parametara vode i prikazom izračunatih SWQI indeksa kvaliteta vode na mernim stanicama: Mojsinje, Aleksinac, Grdelica, Vladičin Han i Ristovac u tabeli 2.

Tabela 2. Kvalitet vode na mernim stanicama reke Južne Morave za 2009. godinu

Parametri (jedinica mere)	1 Mojsinje	2 Aleksinac	3 Grdelica	4 Vlad. Han	5 Ristovac
Temperatura (°C)	13,5	14,9	12,6	12,3	12,8
pH vrednost	8,1	8,1	8,1	7,9	7,9
Elektroprovodljivost (μS/cm)	412	420	316	392	559
Zasićenost kiseonikom (%)	103	101	101	94	93
BPK ₅ (mg O ₂ /l)	5,2	5,1	3,4	4,3	4,1
Suspendovane materije (mg/l)	41,4	29,1	31,4	39,6	90,6
Ukupni oksidi azota (mg/l)	1,6	1,80	2,26	2,22	2,46
Ortofosfati (mg/l)	0,15	0,15	0,1	0,1	0,2
Amonijum (mg/l)	0,02	0,02	0,01	0,1	0,15
Koliformne bakterije (u 100 ml)	24000	24000	24000	24000	24000
SWQI	72 - II	73 - II	78 - II	75 - II	69 - III
SWQI srednja vrednost indeksa	73	dobra voda		II klasa	

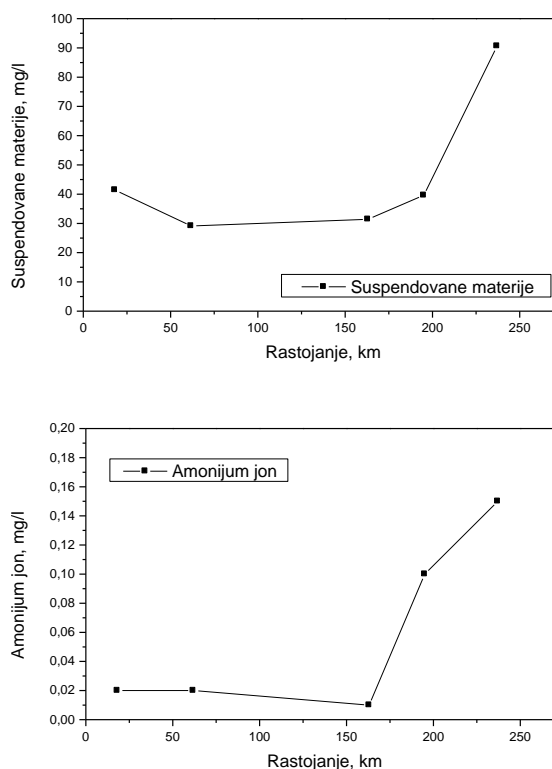
Važno je naglasiti da je sveobuhvatni kvalitet vode izražen srednjom vrednošću SWQI=73 za posmatrani jednogodišnji period i da odgovara II klasi površinske vode, odnosno opisnom indikatoru „dobra voda“. Prema nameni i stepenu čistoće kvalitet vode odgovara vodi koje se u prirodnom stanju mogu upotrebljavati za kupanje i rekreaciju građana, za sportove na vodi, za gajenje nekih vrsta riba, ili se uz savremene metode prečišćavanja mogu upotrebljavati za snabdevanje naselja vodom za piće i u prehrambenoj industriji.

Izračunate vrednosti za prva četiri merna mesta pokazuju da je kvalitet vode Južne Morave duž toka reke u rasponu od 72-78 SWQI indeksa što odgovara opisnom indikatoru „dobra voda“. Kvalitet vode na izlaznom profilu reke Južne Morave na mernoj stanici Ristovac odgovara opisnom indikatoru „loša voda“ sa izračunatom vrednošću indeksa SWQI = 69 poena što jasno ukazuje na prisutan ekološki problem i evidentnog zagađivača, koga treba identifikovati.

Diskusija

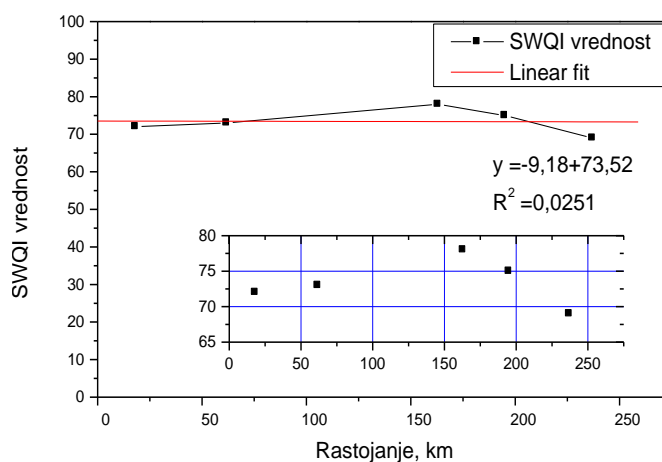
Analiza raspoloživog fonda podataka ukazuje na veliku disproporciju između zakonom zahtevanog i stvarnog stanja kvaliteta vode reke Južne Morave koja je prema važećoj zakonskoj regulativi, Uredbi o klasifikaciji voda međurepubličkih tokova, međudržavnih voda i voda obalnog mora Jugoslavije svrstana u IIa i IIb klasu [4].

Iz tabele 2 se vidi da je na mernoj stanici Ristovac koncentracija suspendovanih materija i amonijum jona značajno veća u odnosu na druge merne stanice kao karakterističnih parametara indikatora prisustva organskog zagađenja kao značajnog ekološkog problema i hitne potrebe visokog stepena prečišćavanja otpadnih voda pre upuštanja u recipient. Slika 3 ilustruje promenu koncentracija i karakterističnih parametara na mernim stanicama duž toka reke koji identifikuju izlivanje neprečišćenih ili delimično prečišćenih industrijskih otpadnih voda.



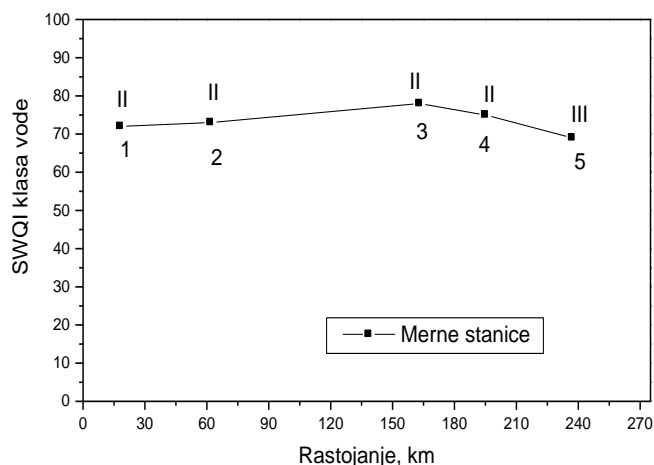
Slika 3. Promena karakterističnih parametara kvaliteta vode duž toka reke Južne Morave

Rezultati istraživanja prikazani tabelom 2. ukazuju da kvalitet vode beleži relativno male oscilacije i to: u intervalu od 72- 78 indeksnih poena od izvorišta toka nizvodno i od 78 – 69 indeksnih poena na najnižvodnijem profilu reke. Izračunate vrednosti indikatora SWQI indeksa kvaliteta vode Južne Morave na mernim stanicama definišu prvo rastući a zatim blago opadajući trend promene kvaliteta vode. Linearni fit: $y = -9,18 + 73,52$ ($R^2 = 0,0251$) pokazuje pogoršanje kvaliteta vode vodotoka na vodomernoj stanici Ristovac u proseku za 9,18 SWQI indeksnih poena sa parametrom trenda prosečne vrednosti SWQI = 73,52 poena empirijske serije na posmatranim rastojanjima od ušća reke. Profil kvaliteta vode reke Južne Morave prikazan je na slici 4 i slici 5.



Slika 4. Linearni trend promene kvaliteta vododoka Južne Morave izražene SWQI vrednostima na mernim stanicama

Prema SWQI klasifikaciji kvalitet vode Južne Morave u 2009. godini odgovarao je II klasi dužinom od 195 km toka reke, dok je voda na izlaznom profilu reke na mernoj stanici Ristovac imala pad kvaliteta i pripadala je III kategoriji kvaliteta vode.



Slika 5. Klasa vode na mernim stanicama Južne Morave

Analiza zagađivača voda reke Južne Morave, na ovom profilu, ukazuje na prisustvo potencijalnog uzroka identifikovanog ekološkog problema Fabrike celuloze i omotnog papira „FOPA“ iz Vladičinog Hana. Važan podatak je da svoje potrebe za vodom, neophodnom za realizaciju tehnološkog procesa u količini od 180 m³/h, fabrika rešava direktnim uzimanjem vode iz reke Južne Morave. Fabrika „FOPA“ proizvodi polucelulozu po Kamur sulfitnom postupku tako da je za 1t potrebno 3,6 m² drveta, 180 kg Na₂SO₃, 40 kg Na₂CO₃ i 2 tone vodene pare. Kapacitet proizvodne linije je oko 100 t/dan poluceluloze za izradu ambalaže sa protokom otpadnih voda od 234 m³/h.

Zaključci

Složenost razmatranja uticaja pojedinih zagađivača na kvalitet vodotoka u slivu, kao i specifičnost i kompleksnost hemijskog sastava površinskih voda i pokazatelja kvaliteta, kao posledice u njoj dospelih zagađujućih materija, naglašava značaj primene metoda za njihovo procenjivanje iznalaženjem zajedničkog pokazatelja, koji obuhvata kvalitet kao celinu.

Vrednosti SWQI pokazuju da je kvalitet vode Južne Morave duž toka, za prve četiri merne stanice, u rasponu od 72-78 SWQI, što odgovara opisnom indikatoru „dobra voda“. Kvalitet vode na izlaznom profilu reke Južne Morave na mernoj stanici Ristovac odgovara opisnom indikatoru „loša voda“ sa vrednošću indeksa SWQI 69., što jasno ukazuje na prisustvo značajnog zagađivača na ovom profilu, Fabrike celuloze i omotnog papira „FOPA“ iz Vladičinog Hana. Identifikacija ekološkog problema SWQI indeksnom metodom ukazuje na pogrešnu lokaciju velikog zagađivača, zbog male prijemne moći na ovom profilu, jer fabrika „FOPA“ uzima vodu iz Južne Morave za potrebe proizvodne tehnologije uzvodno od uliva otpadnih voda. Praksa i kriterijum u svetu je da fabrike koje se snabdevaju vodom iz reka za tehnološki proces proizvodnje, zahvataju rečnu vodu nizvodno od uliva svojih otpadnih voda. Tako se zagađivači primoravaju da instaliraju efikasna postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda sa protokom efluenta koji mora biti veći od protoka recipijenta, čime vrše zaštitu vodnih resursa i isključuju mogućnost nastanka ekološkog problema.

Istraživanja pokazuju da se u sistemu monitoringa površinskih voda SWQI indeksna metode može koristiti, kao indikator uticaja zagađenja na kvalitet površinske vode, koji prepoznaje i procenjuje ekološki problem što je i ilustrovano ocenom kvaliteta vode reke Južne Morave.

Reference

- [1] [http:// sr.wikipedia.org/sr-el/Južna_Morava](http://sr.wikipedia.org/sr-el/Južna_Morava).
- [2] Republički hidrometeorološki zavod, Hidrološki godišnjak-3, Kvalitet vode - 2009. godina, Beograd.
- [3] Uredba o klasifikaciji voda, Službeni glasnik SRS, br. 5/68.
- [4] Uredba o klasifikaciji voda međurepubličkih tokova, međudržavnih voda i voda obalnog mora Jugoslavije, Službeni list SFRJ, br. 6/78.
- [5] Development of a Water Quality Index, Scottish Development Department, Engineering Division, Ediniburhg, 1976.
- [6] Ljiljana Takić, S. Pejanović, I. Krstić, Lj. Randelović, 2010, Analysis of water quality in the accumulation lake Barje by use of WQI method, 13th DQM International Conference, ICDQM - 2010, Zbornik radova, Beograd, 181-186.
- [7] <http://www.sepa.gov.rs/index>



USE OF RECYCLED BRICK AS CONCRETE AGGREGATE

UPOTREBA RECIKLIRANE OPEKE KAO AGREGATA

Veljko Đukić¹, Biljana Đukić¹

¹*Pan-European University APEIRON, Banja Luka*

¹*Panevropski Univerzitet APEIRON Banja Luka*

Abstract

The paper starts with the assertion that the possibilities of reusing construction waste as raw material must definitely be examined if we are to ensure sustainable management of such waste. An overview of results gained during recent studies of recycled-brick, with the possibilities of reusing this material as concrete aggregate, is given. A survey of methods currently in place for the management and reuse of old bricks and tiles in BiH is also presented, as such waste is dominantly represented in the composition of construction waste generated during demolition of masonry buildings.

Key words: recycled brick, construction waste, raw material.

Izvod

Polazi se od toga da je u svrhu održivog upravljanja građevinskim otpadom neophodno ispitati mogućnost njegove primjene kao sirovine. Dat je pregled rezultata dosadašnjih istraživanja svojstava i mogućnosti upotrebe reciklirane opeke kao agregata za beton. Prikazan je i pregled trenutnih načina zbrinjavanja i ponovne upotrebe opeke i crijepa kao građevinskog otpada u BiH, s obzirom da taj otpad čini najveći udio u sastavu građevinskog otpada nastalog rušenjem zidanih građevina.

Ključne riječi: reciklirana opeka, građevinski otpad, sirovina.

1. UVOD

Građevinski otpad nastaje u procesu gradnje i u procesu rušenja izgrađenih objekata. Otpad koji nastaje u toku gradnje i rekonstrukcije objekata se planira. U okviru planske dokumentacije mora se predvidjeti mjesto i način njegovog zbrinjavanja. Dosadašnja praksa je pokazala da se za odlaganje ovog otpada, uglavnom, planira korišćenje postojećih deponija. Kako postojeće deponije mogu primiti samo ograničene količine ovog otpada (za pokrivku) otpad se odlaže na slobodne površine, pri čemu nastaju nove, divlje deponije često locirane uz riječne tokove. Slična situacija, ako ne i gora, je i sa otpadom koji nastaje rušenjem objekata. Većina objekata koji se ruše su ratom devastirani stambeni i poslovni objekti. Plan rušenja objekata nije pod kontrolom nadležnih organa, pa se ne mogu pratiti tokovi ovog građevinskog otpada. Posljedica je čitav niz divljih deponija na kojima se često uz građevinski otpad odlaže i drugi kabasti otpad nepoznatog porijekla. Takođe, nije razvijena reciklaža građevinskog otpada i upotreba recikliranog materijala. Tokom proteklih godina, sve većom urbanizacijom došlo je do povećanja količina građevinskog otpada. Problem nagomilavanja otpada je sve prisutniji u svijetu. Većina građevinskog otpadnog materijala trenutno se upotrebljava kao materijal za nasipanje terena ili se nekontrolirano odlaže na divljim odlagalištima.

Održivo upravljanje građevinskim otpadom vodi ka znatnom smanjenju njegovog

negativnog utjecaja na životnu sredinu [1]. Na slici 1. prikazani su neki od brojnih primjera nekontroliranog odlaganja građevinskog otpada.

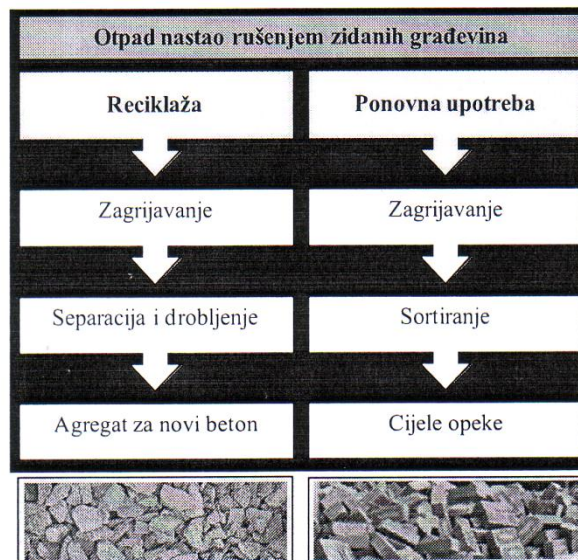


Slika 1. Nekontrolisano odlaganje građevinskog materijala

Upravljanje otpadom jedan je od prioriteta svakog društva jer dobro upravljanje otpadom može povećati kvalitet života. Osnovna načela kvalitetnog upravljanja otpadom su smanjenje masovne proizvodnje novog otpada, pronalaženje načina za recikliranje i ponovnu upotrebu postojećeg te sigurno i ekonomski prihvatljivo odlaganje neupotrebljivog otpada [2].

Recikliranje je ponovna upotreba starog materijala kao sirovine za proizvodnju novog proizvoda radi sprečavanja nakupljanja velikih količina otpada i očuvanja prirodnih izvora materijala. Recikliranje glinene opeke ekološki je prihvatljiv način njena odlaganja. Jedan od načina ponovne upotrebe jest upotreba kao reciklirani agregat, dobiven drobljenjem opeke nastale rušenjem zidanih građevina. Tako dobiven reciklirani agregat može se upotrijebiti u proizvodnji novih betonskih mješavina.

Upotreba recikliranog materijala, nastalog rušenjem zidanih građevina, kao agregata za proizvodnju maltera i betona, osim ekološkog može imati pozitivan učinak i s ekonomskog stajališta. Naime, očuvanje prirodnih materijala značajno je za ekološki odgovorno i održivo građenje koje bi bilo i financijski prihvatljivo. Takav način gradnje implicira upotrebu jeftinih materijala koji mogu biti upotrijebljeni bez negativnog utjecaja na životnu sredinu. Ekološki odgovoran i održiv način građenja podrazumjeva postizanje potpuno zatvorenog ciklusa upotrebe materijala. Zatvoreni ciklus u ovom slučaju obuhvaća recikliranje materijala i dobivanje nove sirovine za novi proizvod (npr. beton s recikliranim agregatom) ili ponovno dobivanje izvornih proizvoda (npr. glinene opeke i crijepa) njihovim čišćenjem i toplotnom obradom. Koncept zatvorenog ciklusa recikliranja i ponovne upotrebe otpada nastalog rušenjem zidanih građevina prikazan je na slici 2.



Slika 2. Zatvoreni ciklus reciklaže i ponovne upotrebe građevinskog otpada

U radu su prikazani rezultati dosadašnjih istraživanja koja su provedena na području upotrebe reciklirane opeke kao agregata za novi beton. Kako je osnovno svojstvo betona upravo njegova pritisna čvrstoća, u radu su provedena preliminarne eksperimentalna ispitivanja fizikalnih i mehaničkih svojstava betona u svježem i očvrslulom stanju. Eksperimentalna ispitivanja provedena su na uzorcima betona s recikliranom opekama kao agregatom i na uzorcima betona s riječnim agregatom uobičajenim u primjeni. Rezultati provedenih preliminarne ispitivanja predstavljeni su u radu.

2. SVOJSTVA RECIKLIRANE GLINENE OPEKE

Pri proizvodnji betona potreban je što veći udio agregata u ukupnom volumenu betona jer je agregat kao jedna od sastavnih komponenata betona znatno jeftiniji od cementnog veziva. To znači da bi trebalo upotrijebiti što veće maksimalno zrno agregata s kontinuiranom raspodjelom zrna od najsitnijih čestica do krupnog agregata. S obzirom da agregat zauzima između 70 % i 80 % ukupnog volumena betona, čvrstoća agregata uveliko utiče na konačnu čvrstoću samog betona.

2.1. Poroznost i apsorpcija

Poroznost i apsorpcija agregata su posebno važni fizikalni parametri zbog svog uticaja na vezu između cementne paste i agregata na otpornost betona izloženog ciklusima zamrzavanja i odmrzavanja, kao i na otpornost betona na hemijske i erozijske uticaje. Poroznost agregata takođe utiče i na volumnu masu betona.

Poroznost najčešće upotrebljenih agregata, npr. granita, nedovoljno je istražena, pa je dosad vrlo malo poznatih podataka o poroznosti drobljene opeke kao agregata osim što je utvrđeno da je ona relativno velika. Apсорpcija vode i udio pora u drobljenoj opeci kao agregatu nekoliko su puta veći nego kod drobljenoga kamenog agregata [3]. Procijenjeno je da se apсорpcija reciklirane opeke kreće između 22 % i 25 % u odnosu prema masi materijala u njegovom suhom stanju [4].

2.2. Štetni sastojci u agregatu

Jedan od ograničavajućih faktora koji utiče na širu primjenu recikliranja i ponovnu upotrebu građevinskog otpada jest zahtjev za predvidljivim i stabilnim svojstvima konačnog proizvoda. Ako su vrsta i količina štetnih sastojaka u recikliranoj opeci nepoznati, svojstva betona u kojem je reciklirana opeka upotrijebljena kao agregat nisu predvidiva i mogu izazvati

štetan uticaj na čvrstoću i trajnost betona.

Krečnjak se jednostavno može ukloniti s površine glinene opeke pa je moguća ponovna upotreba cijelih opeka u izgradnji novih zidanih građevina. Ako su opeke u zidanoj konstrukciji bile međusobno vezane cementnim malterom, s površine je opeke cementni malter teško ukloniti. Zato se preporučuje drobljenje takvih opeka i njihova upotreba kao recikliranog agregata [5].

Prisutnost asfalta u recikliranom agregatu utiče na čvrstoću betona pripremljenog s takvim agregatom. Npr., ako je u ukupnom volumenu recikliranog agregata 30 % asfalta, čvrstoća betona s recikliranim agregatom smanjit će se za cca 30 % [6].

Iz istraživanja negativnog uticaja primjesa gipsane žbuke na beton s recikliranom opekom, zaključeno je da se u standardne specifikacije za reciklirani agregat obavezno mora postaviti granica dopuštenog udjela gipsa u agregatu [4]. Pri proizvodnji betona kod kojeg postoji mogućnost onečišćenja gipsom preporučuje se upotreba sulfatno otpornog cementa.

Organske materije, kao što su papir, drvo, tekstil i polimerni materijali, nestabilne su u betonu pri izlaganju betona ciklusima zamrzavanja i odmrzavanja, te ciklusima vlaženja i sušenja. Ostale vrste organskih materija, kao što je npr. boja, mogu uvući veliku količinu vazduha u beton [6].

Prisutnost hlorida, sulfata i ostalih soli u armiranom betonu može izazvati koroziju čelične armature. Iz tog razloga njihov udio treba uzeti u obzir ako se planira ugradnja betona s recikliranim agregatom u armiranobetonske elemente. Tokom istraživanja [4] zaključeno je da reciklirani ostaci zidanih građevina upotrijebljeni kao agregat imaju manji udio hlorida i sulfata od recikliranog betona kao agregata.

3. PROJEKTOVANJE SVOJSTAVA SVJEŽE BETONSKE MJEŠAVINE

Pri upotrebi reciklirane opeke kao agregata za proizvodnju betona, sastav betona moguće je projektovati na isti način kao i sastav betona s prirodnim agregatom uobičajenim u praksi. Problem pri upotrebi reciklirane opeke kao agregata za beton jest velika poroznost i apsorpcija agregata, što može uticati na obradivost betona u svježem stanju. Iz provedenih istraživanja apsorpcije reciklirane glinene opeke [4] došlo se do zaključka da se ona potpuno zasiti vodom poslije samo 30-minutnog potapanja pod vodu. Ako ostane potopljena pod vodom slijedeća 24 sata, apsorpcija će se povećati za samo 2 %. Prethodno vlaženje vodom ili potapanje reciklirane opeke u vodi može se izbjeći projektovanjem sastava betonske mješavine s velikim stepenom obradivosti svježeg betona ili dodavanjem superplastifikatora u mješavinu [7]. S obzirom da djelovanje superplastifikatora na poboljšanu obradivost traje oko 15 minuta, poslije tog vremena beton postaje slabo obradiv i teško se ugrađuje u oplatu. Prema tome, za porozne agregate kao što je reciklirana opeka preporučuje se prethodno vlaženje ili potapanje agregata [6, 7].

Uopšteno se može reći da se u betonu s recikliranom opekom, pravilnim projektovanjem sastava mješavine betona, može postići bilo koji od zahtijevanih razreda konzistencije. Pri tome je potrebno uzeti u obzir apsorpciju agregata.

Pri upotrebi reciklirane opeke potrebno je uzeti u obzir i udio prašinih čestica koji takođe može uzrokovati smanjenje obradivosti svježeg betonske mješavine. U slučajevima velikog udjela prašinih čestica u recikliranoj opeci potrebna je dodatna količina vode kako bi se poboljšala obradivost, što je istovremeno uzrok manje konačne čvrstoće betona. Ako je dopušteno smanjenje čvrstoće ograničeno na oko 5 %, udio prašinih čestica takođe treba biti ograničen [6]: 5 % na ukupnu količinu agregata za malu obradivost betonske mješavine s krupnim agregatom (> 4 mm), 10 % za malu obradivost betonske mješavine sa sitnim agregatom (0-4 mm) i na 20 % za veliku obradivost ako su upotrijebljena samo sitna zrna agregata.

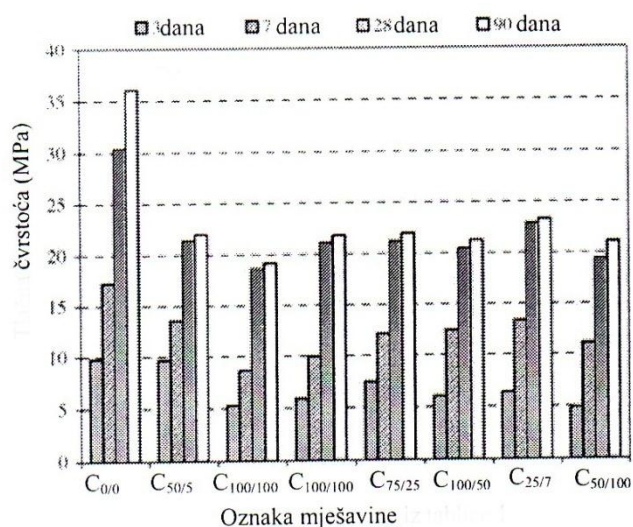
Udio cementa u betonu s recikliranom opekom može biti i do 20 % veći nego kod običnog betona s prirodnim agregatom, a ovisan je o tipu i sastavu drobljene reciklirane opeke kao agregata. Upotrebom sitne i krupne frakcije reciklirane opeke kao agregata potreban udio cementa u sastavu betonske mješavine može biti i veći od prethodno spomenutog udjela od 20%.

Gustća betona s recikliranom opekom je 8-17 % niža od gustoće betona s prirodnim agregatom. Povećanjem procenta zamjene prirodnog agregata s recikliranom opekom povećava se i udio vazduha uvučenog u beton [8]. Zbog manje gustoće reciklirane opeke, beton pripremljen s recikliranom opekom ima manju gustoću od betona s prirodnim agregatom.

4. SVOJSTVA OČVRSNULOG BETONA S RECIKLIRANOM OPEKOM

4.1. Pritisna čvrstoća

Općenito je prihvaćeno da beton s recikliranom opekom ima relativno manju pritisnu čvrstoću od betona s prirodnim agregatom. Ova karakteristika može se pripisati većoj apsorpciji reciklirane opeke u odnosu na apsorpciju prirodnog agregata. Povećanje procenta zamjene prirodnog agregata s recikliranim dovodi do smanjenja čvrstoća betona. Pri starosti od 28 dana, smanjenje pritisne čvrstoće betona s krupnom recikliranom opekom iznosi 10 % do 35 % u odnosu na beton s prirodnim agregatom, a za beton sa sitnom recikliranom opekom oko 30 % do 40% (slika 3.)



Slika 3. Pritisna čvrstoća betona

Iz tabele 1. se uočava da pritisna čvrstoća betona pri starosti od 28 dana se kreće unutar granica 20 do 40 N/mm². Pritom treba uzeti u obzir da pritisna čvrstoća betona s recikliranom opekom zavisi prvenstveno od čvrstoće opeke upotrebene za recikliranje. Npr., upotrebom recikliranog agregata dobivenog od opeke s većom početnom čvrstoćom (68 N/mm²) može se postići pritisna čvrstoća jednaka onoj koju dostiže beton s granitnim agregatom [6, 7].

Kako je već navedeno, na osnovu čvrstoće opeke moguće je procijeniti pritisnu čvrstoću betona koji će s opekom biti pripremljen. Na taj način možemo odrediti je li taj tip opeke, u određenim uslovima, prihvatljiv za upotrebu kao agregat novog betona zahtjevane pritisne čvrstoće.

Upotrebom reciklirane opeke može se uspješno proizvesti i aerirani beton. Primjer ispitanih svojstava betona s dodatkom aeranta dat je u tabeli 2. Iz tabele 2. se vidi da je upotrebom čvršće opeke moguće postići pritisnu čvrstoću betona jednaku pritisnoj čvrstoći aeriranog betona s granitnim agregatom.

4.2. Savojna čvrstoća

Oštar oblik i hrapava površina drobljene opeke općenito su povoljni za dobru vezu između agregata i cementne paste, što bi trebalo uticati i na povećanje zatezne čvrstoće na savijanje. I pored te pretpostavke, čvrstoća na savijanje betona s recikliranom opekom je oko 8 % do 15 % manja od iste kod običnog betona s prirodnim agregatom [6]. Tokom provedenih istraživanja korelacije čvrstoće na savijanje i pritisne čvrstoće betona s recikliranom opekom [8], uočeno je

da su pritiska čvrstoća i čvrstoća na savijanje proporcionalne.

Tabela 1. Pritisna čvrstoća betona s prirodnim agregatom i recikliranom opekom

Oznaka	Tip agregata	v/c	PK* (%)	RK* (%)	PS* (%)	RS* (%)	P.Č.*
C _{0/0}	krečnjak	0,61	100	0	100	0	Slika 3.
C _{0/25}	reciklirana opeka i krečnjak	0,69	100	0	75	25	
C _{0/50}		0,77	100	0	50	50	
C _{0/75}		0,85	100	0	25	75	
C _{0/100}		0,93	100	0	0	100	
C _{50/50}		0,75	50	50	50	50	
C _{100/100}	reciklirana opeka	0,89	0	100	0	100	
C _{100/100}	reciklirana opeka	0,86	0	100	0	100	
C _{75/25}	rec.opeka i krečnjak	0,66	25	75	75	25	
C _{100/50}	rec.opeka i krečnjak	0,72	0	100	50	50	
C _{25/75}	rec.opeka i krečnjak	0,85	75	25	25	75	
C _{50/100}	rec.opeka i krečnjak	1,08	0	100	50	50	

*Procenat udjela krupnog (K) i sitnog (S) agregata; PK-prirodni agregat-krupna frakcija; PS-prirodni agregat-sitna frakcija; RK-opeka-krupna frakcija; RS-opeka-sitna frakcija; dodatak plastifikatora.

Tabela 2. Rezultati ispitivanja betona s drobljenom opekom i s dodatkom aeranta

Tip agregata	Gustoća betona (kg/m ³)	Pritisna čvrstoća (N/mm ²)	Koeficijent varijacije (%)	Slijeganje (mm)	Udio vazduha(%)
Drobljena puna opeka i granit*	2,125	52,5	2,5	10	5,8
Drobljena šuplja opeka i granit*	2,214	58,4	5,3	15	5,8
Drobljena šuplja opeka i granit*	2,225	61,3	1,1	15	5,6
Granit	2,482	60,0	4,1	12	5,1

*granit se dodaje kao zamjena za sitnu frakciju opeke

4.3. Modul elastičnosti

Modul elastičnosti betona s recikliranom opekom je oko 30 % do 40 % manji od modula elastičnosti betona s prirodnim agregatom [9]. Uočeno je da se s povećanjem procenta zamjene prirodnog agregata s recikliranom opekom modul elastičnosti smanjuje. Takođe, modul elastičnosti betona, pripremljenoga sa sitnim zrnima reciklirane opeke kao agregata te sa sitnim i krupnim zrnima je manji do 50 % u poređenju s običnim betonom s prirodnim agregatom [8, 10]. Pri upotrebi reciklirane opeke kao agregata za beton treba uzeti u obzir povećanje deformacija očvrstnalog betona. Stopostotnom zamjenom prirodnog agregata s recikliranom opekom deformacije se povećavaju cca 30 % [10]. To znači da u konstrukcijama, u kojima deformacije imaju važnu ulogu, manji modul elastičnosti betona, uzrokovan upotrebom reciklirane opeke kao agregata, treba uzeti u obzir kao važan parametar pri projektovanju.

4.4. Skupljanje

Skupljanje betona s recikliranom opekom zbog sušenja veće je nego skupljanje običnog betona s prirodnim agregatom[6]. Skupljanje je u korelaciji s veličinom zrna agregata upotrijebljenog u proizvodnji betona. Ako se koriste samo sitna zrna reciklirane opeke u pripremanju betonske mješavine, skupljanje u ranoj starosti je gotovo šest puta veće nego kod betona s prirodnim agregatom i nastavlja se jednakom brzinom povećavati sve do devedesetog dana [8]. Ako se koriste i sitna i krupna zrna reciklirane opeke kao agregat, skupljanje se stabilizira u ranoj starosti i postaje približno jednako skupljanju običnog betona. Pri kasnoj starosti, skupljanje betona sa sitnim i krupnim recikliranim agregatom veće je nego kod običnog betona s prirodnim agregatom [8].

4.5. Apsorpcija vode

Prisutnost vode u betonu može uzrokovati oštećenja u betonu pri izlaganju betona ciklusima zamrzavanja i odmrzavanja. S obzirom da apsorpcija vode znatno raste s porastom udjela reciklirane opeke u ukupnom volumenu betonske mješavine, time smanjena trajnost betona s recikliranom opekam može biti znatan nedostatak za širu primjenu. Upotreba plastifikatora u sastavu betonskih mješavina ima pozitivan učinak na smanjenje apsorpcije betona. Prema nekim istraživanjima [9, 11] apsorpciju je moguće smanjiti i upotrebom metode prethodnog vlaženja reciklirane opeke prije njene upotrebe u betonu.

4.6 Otpornost na habanje

Habanje kao jedan od načina mehaničkog trošenja betona vrlo je važno pri procjeni trajnosti betona. Ova je pojava posebno izražena na saobraćajnim površinama, pješačkim stazama i aerodromskim pistama, pa pri projektovanju takvih konstrukcija posebnu pažnju treba posvetiti upravo ovoj pojavi. Beton s recikliranom opekam pokazuje dobru otpornost na habanje, čak i bolju od betona s krečnjačkim agregatom. To se može objasniti boljom prionjivosti cementne paste i reciklirane opeke, uzrokovane njezinom većom poroznošću u poređenju s krečnjačkim agregatom [9, 11].

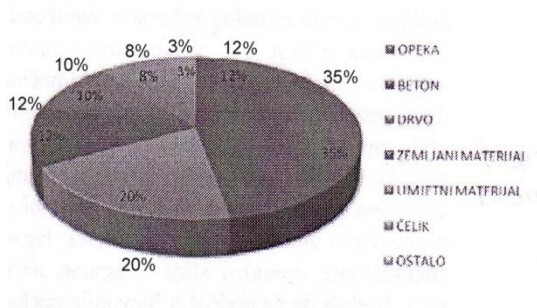
4.7. Toplotna provodljivost

Beton s recikliranom opekam ima manju toplotnu provodljivost od betona s prirodnim agregatom. Provedena su istraživanja [12] pokazala da toplotna provodljivost betona s recikliranom opekam iznosi od 0,5 W/mK do 0,75 W/mK, a za beton s prirodnim agregatom oko 1,75 W/mK. Iz istraživanja toplotne provodljivosti betona s recikliranom opekam [12, 13], može se uočiti da udio cementa i polimera u betonu ima znatan utjecaj na njegovu toplotnu provodljivost. Npr., s manjim udjelom cementa ili s većim udjelom polimera u ukupnom volumenu betona dolazi do smanjenja toplotne provodljivosti betona s recikliranom opekam.

5. ODLAGANJE GRAĐEVINSKOG OTPADA U REPUBLICI SRPSKOJ

Trenutno u Republici Srpskoj ne postoji kvalitetna evidencija izvora, količina i tokova građevinskog otpada iako postoji zakonski okvir koji se ne primjenjuje. Kao i u susjednim zemljama i kod nas se građevinski otpad još uvijek nekontrolirano odlaže, nije uspostavljena kvalitetna komunikacija između svih sudionika u procesu upravljanja građevinskim otpadom, te ne postoji razrađen sistem poticanja ugradnje recikliranih materijala.

Procijenjene su količine građevinskog otpada oko 945.273 tona na godinu. Vrste građevinskog otpada razlikuju se ovisno o tome ruši li se postojeća ili se gradi nova građevina. Na slici 4. prikazan je sastav građevinskog otpada nastalog pri rušenju stambenih građevina.



Slika 4. Sastav građevinskog otpada

Trenutni stepen recikliranja građevinskog otpada u Republici Srpskoj ne prelazi 5 %, a iz građevinskog se otpada izdvoji oko 9 % sekundarnih sirovina. Neovisno o podacima može se zaključiti da se većina građevinskog otpada odlaže na odlagališta otpada, a najčešće se radi o

nekontroliranom odlaganju građevinskog otpada na divlja odlagališta otpada. U pojedinim jedinicama lokalne samouprave više od 80 % otpada odloženog na divlja odlagališta čini građevinski otpad.

Osim otpada nastalog rušenjem građevina kao problem se nameće i odlaganje otpada nastalog u toku proizvodnih procesa građevinskih elemenata. Npr., u opekarskoj industriji u samom procesu proizvodnje i transporta unutar tvornice dolazi do oštećenja proizvoda i oni postaju neupotrebljivi za daljnji plasman na tržište. Prema dostupnim podacima, procijenjena je količina od 2400 tona na godinu materijala nastalog kao lom pri procesu proizvodnje i transporta unutar tvornice koji je potrebno odložiti. Prema tome, osim otpada nastalog rušenjem građevina u ukupan tok građevinskog otpada svakako treba ubrojiti i otpad nastao tokom proizvodnje građevinskih elemenata.

Praćenjem količina, sastava i tokova građevnog otpada, izbjegavanje i prevencija nastajanja građevnog otpada, etapno smanjivanje dopuštenih količina građevnog otpada koji se odlaže na odlagališta i recikliranje građevinskog otpada mjere su koje pridonose pravilnom upravljanju građevinskim otpadom.

Kao što smo već ranije naveli, cca 35% u ukupnoj količini otpada nastalog rušenjem stambenih građevina čini opeka te bi je trebalo iskoristiti i ukloniti iz ukupnog toka otpada kroz životnu sredinu. Jedan od načina odlaganja dijela građevinskog otpada uz određene tehnologije recikliranja jest upotreba recikliranog materijala kao ekonomski vrijedne sekundarne sirovine. Npr., recikliranjem opeke moguće je dobiti dodatni materijal za proizvodnju zidnih elemenata, betona, laganog betona, stabiliziranje, drenažne slojeve, ispune, nasipanje terena.

6. ZAKLJUČAK

U radu su izložena dosadašnja istraživanja na području upotrebe reciklirane opeke kao agregata za beton. Iz pregleda se vidi da se materijal nastao recikliranjem građevinskog otpada može uspješno upotrijebiti kao sirovina u proizvodnji novog betona. Iz pregleda količina i trenutnog načina odlaganja građevinskog otpada u Republici Srpskoj i mogućnosti njegove ponovne upotrebe u proizvodnom procesu možemo zaključiti da se u RS građevinski otpad još uvijek nedovoljno reciklira te da treba intenzivnije provoditi mjere za realizaciju plana pravilnog upravljanja otpadom.

Reciklirana opeka se, dakle, uspješno može upotrijebiti kao agregat za proizvodnju betona i ukloniti iz protoka građevinskog otpada, a što vodi očuvanju prirodnih resursa, ali stvara i novu vrijednost. Djelovanjem na svijest učesnika u građenju, edukacijom i poticajnim sredstvima potrebno je što prije doći na nivo europskih zemalja i osigurati RS put do održivog razvoja.

LITERATURA

1. Batayneh, M.; Marie, I.; Asi, I.: *Use of selected waste materials in concrete mixes*, Waste Management 27, 2007., pp.1870-1876
2. Bjegović, D.: *Sustainability as a Condition for Development in Croatia*, Lillehammer: Proceedings of International Conference on Sustainability in the Cement and Concrete Industry, 2007., pp.2-16
3. Khaloo, A. R.: *Crushed Tile Coarse Aggregate Concrete*; Cement, Concrete and Aggregates 17, 1995., pp.119-125
4. Hansen, T. C.: *Recycling of demolished concrete and masonry*, London: RILEM Rep. 6, E&FN Spon, 1992.
5. Sherwood, P. T.: *Alternative materials in road construction*, London: Thomas Telford, 1995.
6. Khalaf, F. M. & DeVenny, A. S.: *Recycling of Demolished Masonry Rubble as Coarse Aggregate in Concrete: Review*, Journal of Materials in Civil Engineering 16, 2004., pp.331-340
7. Khalaf, F. M.: *Using Crushed Clay Brick as Aggregate in Concrete*, Journal of Materials in Civil Engineering 18, 2006., pp.518-526

8. Debieb, F. & Kenai, S.: *The use of coarse and crushed bricks as aggregate in concrete*, Construction and Building Materials 22, 2008., pp.886-893
9. Correia, J. R.; de Britto, J.; Pereira, A. S.: *Effects on concrete durability of using recycled ceramic aggregates*, Materials and Structures 39, 2006., pp.169-177
10. Ruhl, M.; Atkinson, G.: *The influence of recycled aggregate on stress-strain relation of concrete*, Darmstadt Concrete 14, 1999.
11. de Britto, J.; Pereira, A. S.; Correia, J. R.: *Mechanical behavior of non-structural concrete made with recycled ceramic aggregates*, Cement & Concrete Composites 27, 2005.,pp.429-433
12. Janković, K.: *Using recycled brick as concrete aggregate*, Dundee: Proceedings of 5th Triennial Int. Conf. on Challenges in Concrete Construction, 2002., pp.231-240
13. Drpić, M.; Janković, K.: *Thermal conductivity of concrete with recycled bricks as aggregate*, Dundee: Proceedings of International Congress "Creating with concrete", 1999., pp.157-166
14. Khalaf, F. M., DeVenny A. S.: *Performance of Brick Aggregate Concrete at High Temperatures*, Journal of Materials in Civil Engineering 16, 2004., pp. 556-565



APPLICATION OF MODERN TECHNOLOGIES FOR THERMAL TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE

PRIMJENA MODERNIH TEHNOLOGIJA ZA TERMIČKU OBRADU TEHNOLOŠKOG OTPADA

Veljko Đukić,

Pan-European University APEIRON, Banja Luka

Panevropski univerzitet APEIRON Banja Luka,

Abstract

Construction of the plant of industrial waste incineration, as the first plant of its kind here, is certainly an appropriate moment to show a wider range plant. In this paper provides a description of plant and technological process, in the preparation and homogenization of fuel combustion in rotary kilns and post-combustion chamber and in the process of purification of waste gases has been shown emissions from plants and are compared with the emissions of conventional plants on liquid fuel and coal.

Key words: modern technology, thermal treatment, industrial waste.

Izvod

Izgradnja uređaja za zbrinjavanje tehnološkog otpada grada spaljivanjem, kao prvo postrojenje takve vrste kod nas, svakako je odgovarajući moment da se širem krugu prikaže ovakvo postrojenje. U radu se daje opis postrojenja i tehnološkog postupka, u fazi pripreme i homogenizacije goriva, izgaranja u rotacionoj peći i komori naknadnog izgaranja te u fazi pročišćavanja dimnih gasova. Pokazana je emisija iz postrojenja i dato poređenje s emisijom konvencionalnih postrojenja na tečno gorivo i ugalj.

Ključne riječi: moderna tehnologija, termička obrada, tehnološki otpad.

1. UVOD

Od prvih spalionica otpada do danas tehnike spaljivanja otpada i pročišćavanja dimnih gasova kontinuirano su se poboljšavale. Ograničenja emisije za ova postrojenja danas su takva da su spalionice u pogledu rizika po zdravlje i ekosistem jednako prihvatljive kao bilo koji drugi energetska izvor. Često je slučaj da se spalionice grade i u samim urbanim zonama čime se postiže veća efikasnost energetskog iskorišćenja, a time i ekonomičnost rada spalionice[1].

U početku se najveća pažnja pridavala emisiji čvrstih čestica i ostalim zagađujućim materijama koje se ispuštaju iz energetskih postrojenja (SO_2 , NO_x , CO). Ubrzo se počinju ograničavati emisije gasova koji sadrže hlor i fluor i koncentracije teških metala. Poslije nezgode na hemijskom postrojenju ustanovljeno je da brzim i nepotpunim izgaranjem organskih spojeva koji sadrže hlor, dolazi do stvaranja izuzetno otrovnih spojeva čije se štetno djelovanje na čovjeka ispoljava u izuzetno malim dozama.

Tehničkim zahtjevima i graničnim vrijednostima emisije koje se danas postavljaju mogu zadovoljiti samo postrojenja opremljena uređajima najsavremenije izrade. Strogi zahtjevi proizilaze iz osnovnog principa koji je danas u Evropi prihvaćen u zaštiti životne sredine, a to je primjena najboljih raspoloživih tehnika za smanjenje emisije (Best Available Techniques – BAT). BAT se smatraju tehnike koje su provjerene, komercijalno dostupne i izvedive. Primjenom BAT principa postižu se nivoi emisija koje uz faktor sigurnosti spadaju u područje prihvatljivog rizika. Time se pokrivaju i moguće nesigurnosti vezano za saznanja o otrovnosti pojedinih spjeva i problem kontrole emisije mjerenjem.

U radu se na primjeru uređaja za termičku obradu otpada daje prikaz savremene izvedbe postrojenja koje odgovara zahtjevima BAT.

Uređaj, trenutno u izgradnji, služiti će prvenstveno za potrebe rješavanja termičke obrade opasnog i potencijalno opasnog otpada koji je otkriven ili će tek biti otkriven u procesu sanacije smetlišta. Namjena uređaja je mnogo šira, jer će on istovremeno sa pomaganjem rješavanja problema smetlišta poslužiti i za obradu dijela ukupnog regionalnog tehnološkog otpada. Zbog svoje kompleksnosti i vrlo visokog stepena zaštite životne okoline te relativno visoke cijene, uređaj je pogodan pre svega za obradu organskog tehnološkog otpada[2].

2. TEHNIČKE KARAKTERISTIKE POSTROJENJA

Tehnološki proces koji se odvija u postrojenju shematski je prikazan na slici 1. Postrojenje je projektovano za zbrinjavanje čvrstog, tečnog i pastoznog otpada, pri čemu se posebna briga posvećuje strogoj kontroli ukupne količine opasnih materija koje ulaze u proces, a što se u praksi postiže pažljivom pripremom mješavine raznih vrsta otpada. Maksimalni sadržaj S i Cl mjerodavnih za dimenzionisanje postrojenja za pročišćavanje iznose S-2%, a za Cl-1% organski + 1% anorganski. Samo na taj način može se osigurati rad postrojenja s izlaznim kvalitetom dimnih gasova u skladu s tehničkim zahtjevima i evropskim normama[3].

Sortirani i identificirani otpad se iz pojedinih pomoćnih kontejnera za međuskladištenje ubacuje u kontejner za pripremu smjese, ukoliko se isti ne mora usitnjavati. Čvrsti otpad pripremljen za izgaranje, uz dodatak pastoznog otpada, ubacuje se u rotacionu peć (RP) pužnim transporterom. RP je ozidan s unutrašnje strane, što omogućuje rad s temperaturama od 1200°C . Na čelu RP smješten je gorionik koji omogućava izgaranje ekstra lakog ulja za loženje i otpadnog ulja. Dodavanjem tečnog goriva osigurava se progrijavanje RP na stratu, ali i održavanje temperature u RP na željenom nivou. To je neophodno kod izgaranja goriva niže zagrevne vrijednosti. Dodavanjem tečnog goriva i vremenom zadržavanja ubačenog otpada u RP osigurava se potpuno izgaranje organskih materija. Na kraju RP smješten je otvor za odvod dimnih gasova, a šljaka iz RP gasi se u mokrom odšljakivaču.

Dimni gasovi poslije izlaska iz RP ulaze u komoru za naknadno izgaranje (KNI) koja je vertikalne izvedbe. Dimni gasovi nastali izgaranjem organskih komponenti imaju visoku toplotnu stabilnost. Kako bi se osiguralo potpuno izgaranje i smanjenje sadržaja dioksina i

furana, KNI je tako izvedena da osigurava zadržavanjem dimnih gasova najmanje 2s na temperature iznad 850 odnosno 1100⁰C, zavisno o sadržaju halogena u ulaznoj smjesi.

Višestruko pročišćavanje dimnih gasova ostvaruje se u suhom i mokrom režimu. U suhom režimu postrojenje radi više od 90% vremena. "Suhi" režim pretpostavlja rad bez tornjeva za pranje dimnih gasova, a primjenjuje se uvijek kad ulazna svojstva otpada omogućuju postizanje tehničkih parametara postrojenja bez pranja dimnih gasova. U "suhom" režimu u reaktoru se u struju dimnih gasova ubacuje natrijum bikarbonat i aktivni ugalj, te ova smjesa reagensa i dimnih gasova odlazi u vrećasti filter.

Kod "mokrog" režima rada na vrhu reaktora se u struju dimnih gasova ubrizgava voda iz tornjeva za pranje dimnih gasova. Pri tome ta voda isparava, a soli i ostale nečistoće od pranja ostaju u struji dimnih gasova te se zadržavaju u filteru.

Kod "mokrog" režima reagens se ubacuje u struju dimnih gasovau kanal odmah iza reaktora. Proces čišćenja dimnih gasova najvećim dijelom se odvija u vrećastom filter koji se sastoji od 3 modulas ukupno 480 vreća. U vrećastom filter odvijaju se dva procesa čišćenja dimnih gasova, i to izdvajanje čestica prašine zaustavljanjem istih na površini vreća, te vezivanjem parnih i gasovitih štetnih materija reakcijama istih s reagensom koji čini sloj na površini filterske vreće. Pored mehaničkog čišćenja na površini filterskih vreća odvijaju se reakcije vezivanja HCl, HF i SO₂, te izdvajanja opasnih elemenata kao npr. živa, kadmij, kalij, selen i arsen, teško isparljivih hloriranih ugljikovodika kao npr. heksahlorbenzola i heksacikloheksana, polihloriranih bifenila (PCB) i polihloriranih aromatskih ugljikovodika (PAU). Površinska aktivnost aditiva koji se dodaje, natrijum bikarbonat, bitno se pojačava dodavanjem prije upuhivanja u dimne gasove, aktivnog uglja.



Dimni plinovi zagrijani u izmjenjivaču toplote odlaze u katalizator gdje se odvija katalitičko odvajanje NO_x, dioksina i furana. Ovaj postupak, tzv. selektivna katalitička redukcija (SCR), odvija se uz dodavanje rastvora uree kao redukcionog sredstva pri čemu se NO_x razlaže u azot i vodenu paru.

U „mkorom“ režimu rada, poslije izlaza iz katalizatora, dimni gasovi odlaze na pranje u toranj za pranje-kiseli postupak, pri čemu se posebno apsorbuju hlorovodik i fluorovodik. Velika kontaktna površina između vode za pranje i dimnih gasova osigurava se raspršavanjem vode po paketu kontakti tijela. Prije odlaska u slijedeći toranj za pranje dimni gasovi se oslobađaju od kapljica tečnosti u odvajaju kapljica. Slijedeći toranj za pranje-alkalni postupak takođe je ispunjen s kontaktnim tijelima preko kojih se raspršuje voda za pranje. Voda za pranje cirkuliše u zatvorenom krugu u koji se dodaje NaOH sve dok se ne postigne pH vrijednost 7. I kod ovoga pranja se iz dimnih gasova izdvajaju hlorovodik, fluorovodik i SO₂. Na izlazu iz tornja ugrađen je odvajач kapljica, tako da se praktično izdvoje sve kapi veće od 5-10 mm.

Poslije toga dimni gasovi odlaze u dimnjak visine 16 m, u kojem se u donjem dijelu, pomoću venturijeve cijevi, miješaju s toplim vazduhom iz izmjenjivača toplote.

Radom postrojenja upravlja se iz kontejnerskog modula u kojem je smještena upravljačka centrala i kompjutersko praćenje rada postrojenja. Za praćenje rada, kontrolu i upravljanje postrojenjem u upravljačkoj centrali se nalazi niz pokaznih instrumenata, te upravljačkih i regulacionih uređaja.

Treba naglasiti da je, odabrano rješenje rotaciona peć (RP)- Komora za naknadno izgaranje (KNI) optimalno rješenje za naše uslove. To primarno proizilazi zbog slijedećih karakteristika sistema RP-KNI:

- velika elastičnost u pogledu konzistencije i hemijskog sastava izgaranog otpada,
- minimalni troškovi za pripremu otpada,
- sigurnost u pogledu izgaranja čvrstog i plinovitog kombinacijom dva sistema,
- optimizacija rada nezavisno jedan o drugom RP i KNI.

Poslije dugogodišnjeg razvoja tehnike izgaranja evidentna je prednost RP pred ostalim sistemima a što je ilustrovano pregledom primjenjivosti raznih tehnologija za razne vrste otpada datih u tabeli 1.

Tabela 1. Poređenje raznih postupaka

Vrsta otpada	Ložišta sa roštiljem	Etažne peći	Vrtložni sloj	Ložišna komora	Rotaciona peć	Piroliza	Rasplinjavanje	Hidracija
Kruti-komadni	2	1	1	0	2	3	0	0
S niskom tačkom toplj.	0	0	0	1	3	3	3	3
Organski sa puno pepela	0	3	3	0	3	3	1	1
posuđe	2	3	3	0	3	3	2	0
Pastozni-visokoviskozni, moguće rspr.	0	0	2	2	3	2	2	3
visokoviskozni, nemoguće rspr.	0	0	2	0	3	2	0	3
vodeni organski muljevi	0	3	3	0	3	0	0	0
Tečni-visokoorganski	0	0	2	3	2	0	2	3
Vodeni s malo org. materijala	0	0	2	3	2	0	0	0
Plinovi	0	0	2	3	2	0	0	0

0-nije pogodno, 1-pogodno poslije predobrade, 2-pogodno, 3-vrlo pogodno.

Očigledno je da su pojedine tehnologije osim RP pogodne za ograničeno područje primjene i zato je njihova upotreba opravdana samo u specijalnim zadacima tretmana otpada. Po univerzalnosti, RP sa KNI je je ubjedljivo superiorno u odnosu na ostala rješenja.

3. EMISIJE IZ POSTROJENJA

Štetne materije koje nastaju izgaranjem tehnološkog organskog otpada mogu se grupisati u slijedeće grupe: čestice, ugljen monoksid, kiseli gasovi (SO_2 , NO_x , HCl , HF), teški metali te hlapljive organske materije i polihlorirani ugljikovodici (posebno dioksini i furani).

Sve ove materije nastaju izgaranjem običnih čvrstih i tečnih goriva. U otpadu se obično nalaze veće količine štetnih materija koje prethode njihovom stvaranju, a zbog niže toplotne vrijednosti goriva i njegovih fizičkih svojstava, uslovi izgaranja su nepovoljniji što ima za posljedicu potencijalno veće emisije[3].

Isporučilac postrojenja HAFNER garantuje zadovoljenje standarda i ograničenja iz njemačkog 17BlmSchV/90 i evropske Direktive za spalionice opasnog otpada.94/67/EC, a time zadovoljenje zahtjevanih normi Republike Srpske[4]. Prikaz garantnih emisijskih vrijednosti za predmetno postrojenje dat je u tabeli 2.

Tabela 2. Granične vrijednosti zagađujućih materija u dimnim gasovima

	Prašina	HCl	HF	SO_2	NO_2	CO	Ukupno Cd,Tl	Ukupno Hg	Dioksini i furani**
24-satne (mg/Nm ³)	10	10	1	50	200	50	0,05	0,05	$0,1 \cdot 10^{-6}$
Polusatne (mg/Nm ³)	30	60	4	200	400	100	0,05	0,05	$0,1 \cdot 10^{-6}$

** zbir svih ponderiranih koncentracija

Zanimljivo je pogledati poređenje maksimalne emisije iz predmetnog postrojenja (RP-KNI) s emisijom kotlovnice na lož ulje i ugalj, iste snage – 7 MJ/s, koje je dato u tabeli 3.

Tabela 3. Emisija iz RP-KNI postrojenja i kotlovnice na tečno gorivo i ugalj iste snage

Zagađujuća materija	RP-KNI	Teško lož ulje	Kameni ugalj
Prašina, kg/h	0,39	1,26	14,1
THC, kg/h	0,26	0,12	5,0
HCl, kg/h	0,78	-	0,35
HF, kg/h	0,052	-	0,09
CO, kg/h	1,30	0,38	3,27
SO_2 , kg/h	2,60	12,6	20,16
NO_x , kg/h	5,23	4,7	10,0
Cd+Tl, g/h	0,65	0,63	0,09
Hg, g/h	0,5	0,63	0,30
Ostali metali, g/h	6,5	27	15
Dioksini i furani, µg/h	1,31	0,002	0,3

Podaci o emisiji iz kotlovnica predstavljaju tipične vrijednosti za kotlovnice bez uređaja za smanjenje emisije, kakve su sve u Republici Srpskoj. Za teške metale pretpostavljene su vrijednosti koje se mogu pojaviti u uobičajenom gorivu. Iz tabele 3. Se vidi da je emisija iz kotlovnica veća od maksimalno moguće emisije RP-KNI postrojenja za prašinu, SO_2 , NO_x , THC, HF i CO, a približno jednaka za teške metale. Za dioksine i furane emisija iz RP-KNI postrojenja je, pri najnepovoljnijem sastavu otpada i najvećoj emisiji, za jedan red veličine veća od emisije iz kotlovnice.

Međutim, ako bi se ista količina uglja ili drveta spaljivala u malim kućnim ložištima u domaćinstvima emitiralo bi se znatno više dioksina i furana. Iz raspoložive literature može se izračunati da bi ta emisija bila barem 50 puta veća od maksimalne emisije dioksina i furana iz RP-KNI postrojenja.

4. ZAKLJUČAK

Današnja ograničenja emisije zahtjevaju primjenu savremenih tehnika za smanjenje emisije u cjelokupnom procesu termičke obrade otpada od pripreme goriva, izgaranja do uređaja za pročišćavanje dimnih gasova. Uz graničnu emisiju, uticaj na životnu sredinu i rizik po zdravlje vrlo je malen ili potpuno zanemariv. Osnovni uslov za rad postrojenja RP-KNI je striktno pridržavanje pogonskih procedura i kontinuiran nadzor „ulaza“ u postrojenje i emisije.

LITERATURA

1. Levin,A., Fratt,D., Leonard, A., Bruins, E. *Comparative of Healt Risk Assessments for Municipal Waste Combustior*, JA&WM Vol.41,No.1, 1993
2. Scotti,S., Minetti, C. *Suitability of MBT facilities in Treatment of Different Kinds of Waste-* International Symposium MBT, Hanover, 2007
3. Ekonerg, *Procjena uticaja na okoliš uređaja RP-KNI*, 1998.
4. *Pravilnik o uslovima za rad postrojenja za spaljivanje otpada*, Sl. Glasnik RS br.39/05.



CALCULATION OF NECESSARY LANDFILL AREA AND ANALYSIS OF DEPOSITION BY LAYERS FOR THE NEWLY SELECTED LOCATION FOR THE COMMUNAL SOLID WASTE LANDFILL

Trajce Mitev¹, Orce Spasovski¹

¹ Faculty of Natural and Technical Science, Goce Delcev University, Stip, R. Macedonia,
trajce.mitev@ugd.edu.mk; orce.spasovski@ugd.edu.mk

Abstract

In this work the possibility for deposition the solid communal waste in Stip, in new location is investigated. There are several analysis and calculations done, on the ground of the available maps, in order to determinate if the appropriate location is suitable for building the communal landfill. There are cross sections of the landfill done, on the Topographic map, where all the hills and depressions of the area can be noticed, and also the zone of fulfillment can be noticed. There is a special deposition space calculated, needed for the dumping ground, with calculating capacity for compact communal waste and capacity of the covering material and the needed landfill space is calculated. There are analyses done for deposition in layers. At the end, the summary of the possible influences of the living environment is given, and there are measures for prevention of the unwanted consequences from the accompaniments' near the projected landfill area.

Key words: deposition, communal waste, landfill, environment, prevention

Introduction

With the urban plan of the town of Stip is foreseen the new location for communal landfill in the locality called TrestenaSkala, about 4 km from the town of Stip or 2 km of ring road Skopje - Strumica. This location was confirmed with the elaborate for protection of the living environment. It is made available for the sanitary inspectors and the Ministry of Health and by a decision of the City Council of Stip, the General Urban Plan for the city Stip was adopted. With that the public corporation Isar has received a new location for the disposal of waste. When choosing a location the project was not made, in fact there was no calculations done for the necessary dumping ground space and there are no analysis done for depositing the waste in layers to determine whether the chosen location would be suitable for disposal in the next 20 to 30 years. Therefore this paper is prepared in which the necessary results are obtained.

Determination of required landfill space

To determine the body size of the forcommunal landfill there are some calculations done, shown in Table 1. First, data is taken from the municipality for the number of residents in the town of Stip. Because of the population increasing the waste increases also and the annually population growth is calculated using the formula:

$$Sb = Sp(1 + \frac{Kp}{100})^n$$

Sb is planned population

Sp is the current number of residents (46,457)

Kp is the ratio of population growth for 1 year. Expressed in% (takes 1,0%)

n - planned period expressed in number of years (it takes $1 \leq n \leq 25$)

Then to determine the required dumping ground space it is going through the following actions:

- Determination of volume of compressed waste

$$W_o = Q / \rho \quad (m^3)$$

W_o is the volume of compressed waste

$\rho = 300 \text{ kg} / m^3$ (thickness of waste is 200 kg / m, and the waste should be compressed 1.5 times so its density after the thickening it would be increased to 300 kg/m³).

- Determination of volume of the covering material

$$W_p = 0.25 * W_o \quad (m^3)$$

- Calculating needed landfill space

$$W_d = W_o + W_p + W_{ind} \quad (m^3)$$

W_d-needed landfill space

W_o-thick volume of communal waste

W_p- volume of covering material

W_{ind}-volume industrial waste

- The annual quantity of communal solid waste is calculated by the following formula:

$$Q_o = S_b * q * 365 \quad (kg / year)$$

Q_o is an annual amount of municipal solid waste

q = 1-3 kg / day / capita (takes 1 kg / day / capita)

The industrial waste data is taken for 8.800m³ a year.

All calculations are shown in Table 1.

Table 1 Calculations.

Year	Number of years	Sb- planned population	Q(kg/year) for q=1	Wo(m ³)	Wp(m ³)	Wind(m ³)	Wd(m ³) amount	W(m ³) by years
2011	1	46457	16956805	56523	14131	8800	79453	79453
2012	2	46922	17126530	57088	14272	8800	80161	159614
2013	3	47391	17297715	57659	14415	8800	80874	240487
2014	4	47865	17470725	58236	14559	8800	81595	322082
2015	5	48344	17645560	58819	14705	8800	82323	404405
2016	6	48827	17821855	59406	14852	8800	83058	487463
2017	7	49315	17999975	60000	15000	8800	83800	571263
2018	8	49809	18180285	60601	15150	8800	84551	655814
2019	9	50307	18362055	61207	15302	8800	85309	741123
2020	10	50810	18545650	61819	15455	8800	86074	827196
2021	11	51318	18731070	62437	15609	8800	86846	914042
2022	12	51831	18918315	63061	15765	8800	87626	1001669
2023	13	52349	19107385	63691	15923	8800	88414	1090083
2024	14	52873	19298645	64329	16082	8800	89211	1179294
2025	15	53402	19491730	64972	16243	8800	90016	1269309
2026	16	53936	19686640	65622	16406	8800	90828	1360137
2027	17	54475	19883375	66278	16569	8800	91647	1451784
2028	18	55020	20082300	66941	16735	8800	92476	1544261
2029	19	55570	20283050	67610	16903	8800	93313	1637573
2030	20	56126	20485990	68287	17072	8800	94158	1731732
2031	21	56687	20690755	68969	17242	8800	95011	1826743
2032	22	57254	20897710	69659	17415	8800	95874	1922617
2033	23	57826	21106490	70355	17589	8800	96744	2019361
2034	24	58404	21317460	71058	17765	8800	97623	2116983
2035	25	58989	21530985	71770	17942	8800	98512	2215496

So after 25 years total waste along with the necessary covering material would be 2.215.496 m³.

Analysis of disposal by layers

To determine the volume of landfill space where the waste will be disposed, first of all we should make longitudinal and cross sections of the landfill body, on the topographic map and then to determine the surface after elevations. Based on cross sections made at a scale 1:2500 the following lengths and areas shown in Table 2 were obtained.

Table 2 Lengths and areas from the topographic map[6]

	Meters a. sea level	Profil B-B Length (m)	Profil C-C Length (m)	Profil D-D Length (m)	Area (m ²) by elevation
Elevation	260	18	88	138	33.315
Elevation	270	65	140	275	75.795
Elevation	280	150	325	510	130.132
Elevation	290	225	475	710	195.198

The table shows that the lowest elevation from which we will start the deposit is 260 meters above sea level. At this elevation the ground should be smooth and its surface according to the table will be 33,315 m².

Landfill will be conducted in four layers from a 2.5 m, and the surface will gradually increase every 2.5 meters until reaching up to 270 meters above sea level elevation. On the surface elevation reaches 75,795 m² and continues to deposit the same in four layers from a 2.5 m until reaching up to 280 meters above sea level elevation, where surface disposal is increased up to 130.132 m². On the surface this may be extended until the deposit elevation reaches 290 meters above sea level with a surface of 195,198 m². At this elevation the deposit cannot continue because the ground does not allow it. The determination of the surface layers of each 2.5 meters is calculated in cubic capacity of the layers shown in Table 3. The collection of all cubic layers from elevation 260-290 is obtained a figure of 3,004,482 m³. The Table 2 shows that the need cubic for a disposal for a period of 25 years (for how many the landfill is foreseen) is 2.215.496 m³. So for this period of 25 years goes to elevation 286 meters above sea level. In Table 3 we can see that these 2.215.496 m³ of waste can accommodate up to 287.5 meters above sea level elevation and there will be completed and the deposit will be put final covering layer.

Table 3 Calculating the cubic capacity of the landfill.

Bottom height (m)	Layers (m)	Upper height (m)	Area (m ²)	Volume (m ³)	Elevation(m)	Total(m ³)
260	2.5	262.5	33315	83.287	260-262.5	83.287
262.5	2.5	265	43935	109.837	260-265	193.125
265	2.5	267.5	54555	136.387	260-267.5	329.512
267.5	2.5	270	67175	167.937	260-270	497.450
270	2.5	272.5	75795	189.487	260-272.5	686.937
272.5	2.5	275	89379	223.447	260-275	910.385
275	2.5	277.5	10296.	257.410	260-277.5	1.167.795
277.5	2.5	280	116548	291.370	260-280	1.459.165
280	2.5	282.5	130132	325.330	260-282.5	1.784.495
282.5	2.5	285	146398	365.996	260-285	2.150.491
285	2.5	287.5	162665	406.662	260-287.5	2.557.153
287.5	2.5	290	178931	447.328	260-290	3.004.482

Conclusion

Analyzing the above presented data and the relevant details of the maps, the foreseen location is considered suitable for the construction of a landfill for the next 25 years. Its construction and normal working are expected to fundamentally solve the problem of solid waste from the town of Stip.

Positive sides for building the landfill are the following:

- Located on state land;
- Located on the waterproof ground;
- Is located on a sufficient distance from populated areas ;
- Located in an area that hasn't have natural resources, cultural and historical monuments or plant and animal species;
- Located in a location with favorable hydro-geological conditions;

- Located in an area with favorable climatic characteristics;
- Positive attitude of the local inhabitants.

Current practice is - collected waste to be disposed in certain locations without taking special measures, except occasionally covering with building rubble what forms huge dumping grounds, beds of pollution of the environment. The most serious consequences of this are:

- The spreading of contagious diseases by rats, flies and other insects that live on garbage dumps;
- Pollution of groundwater, surface water and atmospheric waters;
- Bad smell and pollution of the surrounding air, especially from burning trash;
- Danger of explosion;
- Pollution of the surrounding areas with waste that the wind brings etc.

With the construction of a new municipal landfill all of these negative consequences will be eliminated.

In order to reduce or eliminate potential environmental impacts during the construction and operational phases of the proposed landfill, it is necessary the following measures to be taken:

- Constantly covering the daily material with thickness of 20-30 cm, to prevent spreading of infectious diseases;
- Construction of a suitable facility in the vicinity of the landfill for treatment of the leaking water;
- Installation of a system for the extraction of gas storage;
- Fencing the landfill and its locking to prevent free access to the landfill;
- Final closing followed by fixing the location when maximum capacity is reached;
- Timely cleaning of the ditches used for acceptance of rain water to prevent their clogging and flooding the landfill;
- Continuous monitoring;
- Permanent sanitary hygienic reviews of staff.

References

- [1] Елаборат за влијанието на санитарната депонија на цврстиот падоци од град Штип - Г.П. Маврово, 1992, стр. 21-25
- [2] Деполије и заштита вода – др. Munir B. Jahic, 1980, стр. 87-92
- [3] Физибилити студија за град Кочани, 2002
- [4] НЕАП (Национален еколошки акционен план)
- [5] ЛаксЖ.. Маријан, Идеен проект за кокунална депонија за Делогажда 2002
- [6] Трајче Митев, Дипломска работа 2003, стр. 21-45



THE INFLUENCE OF THE GLOBAL CLIMATE CHANGES ON THE AMOUNT OF FLOWING WATER IN REPUBLIC MACEDONIA

Trajce Mitev¹, Orce Spasovski¹

¹ Faculty of Natural and Technical Science, Goce Delcev University, Stip, R. Macedonia,
trajce.mitev@ugd.edu.mk, orce.spasovski@ugd.edu.mk

Abstract

In this paper there is balance made, of the water flow amounts in Republic of Macedonia, in the period of 45 years, with aim to determine the influence of the global climate changes on the flowing water. It is worked with the data from Hydrological stations of the rivers that are entering Macedonia and leaving Macedonia. Two very important conclusions are made. First is that 85% of the water is domicile, in fact they are welling out in the territory of Macedonia. The second conclusion is that the flowing water amounts in the period from 1961 to 2005 regarding the period from 1961 to 1990 are decreased for 8.8%, which is direct consequence of the global climate changes.

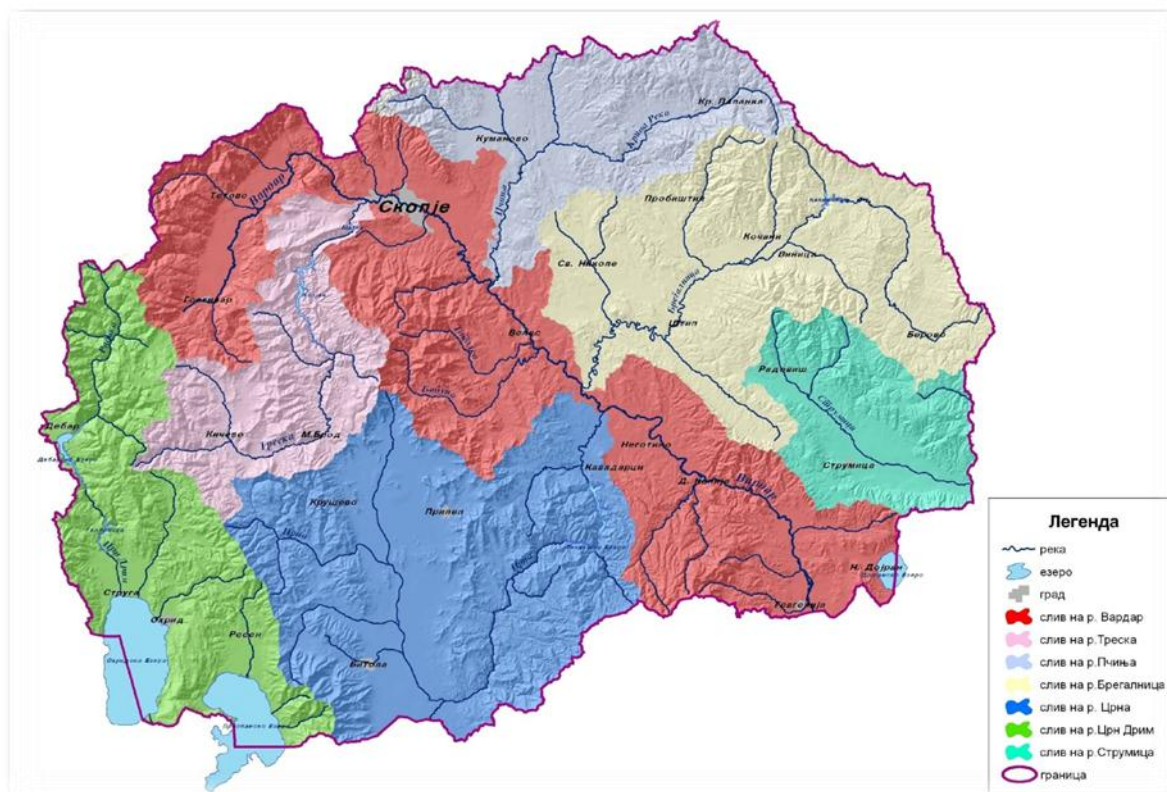
Key words: flowing water, global climate changes, rivers, Macedonia

Introduction

The global climate changes which are already evident and which no serious scientific institution in the world disputes have the most direct impact on the water resources especially on the stocks of drinking water which is alarmingly decreasing. Therefore in this paper the water balance of the running water quantities in Macedonia is made for the period 1961 - 2005, and also a parallel is made with the existing water balance in the Spatial Plan for the period 1961 - 1990 year.

From extraordinary importance is first to define the water resources in Macedonia and their overall balance as a starting point for the functioning of the existing water management systems and the possibility of building a new ones.

The water balance of running water quantities is remarkable significant, because with its help we can precisely define the water wealth that Republic of Macedonia has available, and which can be used for a variety of human needs and goals. It is one of the key factors for deciding on the realization of large hydro-technical infrastructural systems whose need should not be too much spoken for, what is confirmed by recent water management practices in Republic of Macedonia. To have a better overview of rivers, lakes, watersheds and their distribution across the territory of the Republic of Macedonia, they are all shown in Picture 1.



Picture 1. Overview of rivers, lakes, watersheds and their distribution across the territory of the Republic of Macedonia [2]

Balance of the water streaming amounts in Republic Macedonia and analysis of the gained results

The balance equation for definition of streaming waters in the Republic of Macedonia in its simplest form is represented by the expression:

$$W_{exit} - W_{entrance} = W_{personal} \quad (1)$$

W_{exit} - total output surface waters

$W_{entrance}$ - total water input

$W_{personal}$ – Personal surface streaming waters of the territory of Republic of Macedonia

The period for defining the balance equation is 1961-2005, for the considered period of 45 years. The Spatial Plan of the Republic of Macedonia defined the period 1961 - 1990 year. In order to present the impact of the fifteen extremely dry years (1991-2005) on the total balance of the Republic of Macedonia, the table will be presented with both comparative periods due to observations and analysis. The average amount of water output from the Republic of Macedonia's neighboring countries are shown in Table 1.

Table 1. The average water outputs in the Republic of Macedonia

River	Hidrological station	Q _{sr} (1961-1990) (m ³ /s)[2]	Q _{sr} (1961-2005) (m ³ /s)[7][8]
r. Vardar	Gevgelija	144,90	132,85
r. Crn Drim	Shpilje	47,70	43,80
r. Strumica	Novo selo	4,18	3,89
r. Cironaska r. Levnica	Border with Bulgaria	1.80	1.13
r. Koyedolska r. Lesnicka r. Mala	Border with Serbia	1.60	1.30
r. Binachka Morava	Border with Serbia	0.700	0.275
Σ		200.88	183.25

For the period 1961-1990, the average amount of water output is:

$$Q_{sr} = 200.88 \text{ m}^3/\text{s} \text{ or expressed in volume: } W_{sr} = 6.33 \cdot 10^9 \text{ m}^3.$$

For the extended period of 15 years (1961-2005), the average amount of water outputs are:

$$Q_{sr} = 183.25 \text{ m}^3/\text{s} \text{ or expressed in volume: } W_{sr} = 5.78 \cdot 10^9 \text{ m}^3.$$

For the extended dry period of 15 years (1991-2005), the amount of water output has decreased for $W_{sr} = 0.550 \cdot 10^9 \text{ m}^3$, or percentage for 8.7%. The average water inputs in the Republic of Macedonia are shown in Table 2.

Table 2. The average water inputs in the Republic of Macedonia

River	Hidrological station	Q _{sr} (1961-1990) (m ³ /s) [2]	Q _{sr} (1961-2005) (m ³ /s)[7][8]
r. Lepenec	Border	8,70	7,95
r. Pchinja	v. Pelince	4,85	4,39
r. Eleshka	S. Brod	4,90	4,41
Region Prespa	I. Crn drim	7.00	6,65
Region Prespa	Tushemishte	3,30	3,135
Σ		28.75	26.535

For the period 1961-1990, the average incoming water is:

$$Q_{sr} = 28.75 \text{ m}^3/\text{s} \text{ or expressed in volume: } W_{sr} = 0.907 \cdot 10^9 \text{ m}^3.$$

For the extended period (1961-2005), the average amount of water output is:

$$Q_{sr} = 26.535 \text{ m}^3/\text{s} \text{ or expressed in volume: } W_{sr} = 0.837 \cdot 10^9 \text{ m}^3.$$

For the reported period of 15 dry years (1991-2005) quantities of inputs of streaming water are decreased for: $\Delta W = 0.070 \cdot 10^9 \text{ m}^3$

Or the percentage of that is: $\Delta W = 7,72\%$

According to the equation (1), for the period (1961-2005) year

$$W_{\text{personal}} = W_{\text{exit}} - W_{\text{entrance}}$$

$$W_{\text{personal}} = 5,78 - 0,837 = 4,943 \cdot 10^9 \text{ m}^3$$

From the total amount of water that leaves Republic of Macedonia, 85.5%, or $4,943 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ is domicile or springs on the territory of our country. Regarding the period 1961-1990, for the period 1961-2005, the quantity of water available to the Republic of Macedonia have been reduced approximately for 8.8%.

Conclusion

Based on data obtained from the water balance equation we can express the following conclusions:

- The first major conclusion-which we can extract from the analysis of water balance, is that 85.5% of the running waters originate on our territory or they are domicile. This information is of a great importance to us and suggests that we independently and smoothly to manage and operate with them using them for different needs and goals (water-supplying, irrigation, energy purposes, etc.). Whether and to what extent this potential is used is quite another matter that deserves more attention and more detailed (comprehensive) analysis and whose response may worry us. In any case this fact is going in our use, and it is a great advantage and opportunity that we should maximally use. This water wealth we have on a disposal has contributed to the territory of Macedonia to be built a numerous reservoirs, irrigation systems, regional water supply systems and so on, and should be an additional motive for building new water management systems in the future.
- The comparison with the water balance in the Spatial Plan (1961 - 1990) indicates that only in the last 15 years the running water quantities in Macedonia have been reduced for 8.8%, a figure that should be seriously contemplated and worry because it is going in charge of the actual thesis for the global climate changes on Earth. This alarming reduction of the running water quantities only confirms and reinforces the thesis that the water in the next period should be used as possible rationally and we would not endanger our existence due to lack of water, especially one that we use for drinking.
- In Republic of Macedonia there are still unused water supplies. This suggests the need to build a larger number of reservoirs to be used as reservoirs in scarce times. Water requirements in the future will increase more and more so that the strategic interest is the need to build as many reservoirs and water management systems. It is no longer only "technical issue" but the highest national priority.

References

- [1] Водостопанска Основа на Р.Македонија (1973 година);
- [2] Просторен План на Р.Македонија (1999 година);
- [3] Браните во Р.Македонија (1972 година)
- [4] Проф.д-р Љупчо Петковски, Водостопански Системи
- [5] Проф.д-р Благоја Тодоровски, Проф.д-р А.Ангелов, Хидрологија, (1975 година)
- [6] Проф. Д-р Цветанка Поповска, Проф. д-р Катерина Донева, асистент м-р. Виолета Ѓошевска, Хидрологија, (2004 година);
- [7] Архива на Управата за хидрометеоролошки податоци (УХМР);
- [8] Атанас Угрински, Студија за влијанието на големите водостопански системи врз расположливите водни ресурси на Р. Македонија, 2010, стр 35-38.



ULTRAFILTRATION OF WASTEWATER OF WHEAT STARCH INDUSTRY

ULTRAFILTRACIJA OTPADNE VODE INDUSTRIJE PŠENIČNOG SKROBA

Biljana Pajin¹, Zita Šereš¹, Zana Šaranović², Dragana Šoronja Simović¹, Ivana Lončarević¹

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology, 21000 Novi Sad, Serbia

²AD Company Fidelinka, Fidelinka – Starch, Subotica, Serbia

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, 21000 Novi Sad, Serbia, tel: +381 21 485 3687
e-mail: pajin@tf.uns.ac.rs

²AD Kompanija Fidelinka, Fidelinka – Skrobara, Subotica, Serbia, tel: +381 24 666 041,
e-mail: zana.saranovic@fidelinka.rs

Abstract

New environmental regulations and the increasing market preference for companies that respect the ecosystem had encourage the industry to look after new treatments for its effluents. The industry of starch follows this tendency. Membrane application in wastewater is gaining significant popularity. The effluents of the starch industry is characterized by a high COD (Chemical Oxygen Demand) and suspended solids content.

The idea is to ultrafilter the wastewater after wheat starch separation, where the permeate (clear, filtered water) passes through the membrane and are available for recycle or for discharge to sewer, and the retentate with high starch content can be returned to the process to be dried in the centrifugal drier with the rest of the washed starch. For the ultrafiltration of this effluent a tubular membrane (GEA Group) was used with a pore size of 2.5 nm at transmembrane pressure in range of 1 – 3 bars and in range of flow rate of 50 – 150 L/h. The permeate dry matter content was reduced for 75% according to feed, the wastewater. The COD in permeate decreased for about 90%. The flux achieved during the ultrafiltration was about 13,0 l/m²h when wastewater sedimentation of 4 h before ultrafiltration was included in treatment.

Izvod

Nove regulative zaštite okoline i povećanje zahteva tržišta za kompanije koje poštuju ekosistem, uslovljava industriju da rade na iznalaženju novih metoda obrade otpadne vode. Industrija skroba prati tu tendenciju. Primena membranska tehnologije u prečišćavanju otpadnih voda je sve više popularna. Efluente industrije skroba karakterišu i visok nivo HPK (Hemijske Potrošnje Kiseonika) i visok sadržaj suspenodvanih čestica.

Ideja je da se otpadni tok nakon separacije pšeničnog skroba podvrgne ultrafiltraciji, pri čemu kao permeat bi se dobila prečišćena otpadna voda koja bi se ponovo mogla koristiti u tehnološkom procesu, a retentat sa visokim sadržajem skroba bi se mogao vratiti u proces na sušenje u centrifugalnoj sušnici sa ostalom količinom skroba iz procesa. U okviru ovih istraživanja za ultrafiltraciju se koristila cevna membrana (GEA Group) sa veličinom otvora pora od 2.5 nm pri transmembranskom pritisku u opsegu od 1 - 3 bara i protoku od 50 - 150 l/h. Nakon ultrafiltracije u permeatu suva materija se smanjila za oko 75% u odnosu na napojnu smešu. HPK u permeatu je smanjen za 90%. Postignut fluks permeata iznosi 13,0 l/m²h i to nakon predhodne sedimentacije otpadne vode od 4 sata.

UVOD

Membranski separacioni procesi predstavljaju alternativu konvencionalnim separacionim procesima kao što su destilacija, centrifugiranje i ekstrakcija. Membranski separacioni proces je tehnika, koja omogućava izdvajanje čestica, jedinjenja veće molekulske mase iz tokova, koncentrovanje bez primene toplote. Čestice se razdvajaju na osnovu njihovih molekulskih masa i oblika sa korišćenjem pritiska uz upotrebu specijalno dizajniranih semipermeabilnih membrana. Fluid, napojna smeša, se dovodi do površine membrane radi razdvajanja komponenata. Permeat prolazi kroz membranu, dok se frakcija zadržana na membrani naziva koncentrat ili retentat [1]. Zbog relativno niskih energetske zahteva, kao i dobrih separacionih karakteristika, membranski separacioni procesi su doživeli veliku komercijalnu primenu. U mnogim slučajevima primena membranskih procesa utiče na povećanje kvaliteta samog proizvoda, smanjenje utroška energije i smanjenje količine, a povećanje kvaliteta efluenta. Intenzivnijim razvojem membranskih materijala napravljen je značajan napredak u njihovoj primeni [2].

Postupci prečišćavanja otpadnih voda su brojni. To ilustruju Najbolje dostupne tehnike (BAT - Best Available Techniques) zaštite životne sredine u prehrambenoj industriji [3], i Najbolje dostupne tehnike u obradi otpadnih voda i otpadnih gasova u hemijskoj industriji [4], izdate od strane Komisije Evropske Unije. Jedna mogućnost bi bila primena membranske separacije. Suočeni sa sve rigoroznijim zakonskim regulativama vezanim za zaštitu životne sredine, kao i sve većim troškovima prerade otpadnih voda i njihovog skladištenja, fabrike za proizvodnju skroba su primorane da pronađu nova i jeftinija rešenja. Primena membrana u industriji skroba ima nekoliko prednosti. Troškovi uklanjanja vode i koncentrovanja suspenzija skroba i koprodukata se mogu redukovati. Upotrebom membrana umesto klasičnog uparavanja je postignuta ušteda u energiji od čak 90%. Membrane imaju sposobnost da postignu odgovarajući stepen separacije bez upotrebe toplote i na taj način poboljšavaju kvalitet samog proizvoda. Troškovi prerade otpadnih voda se mogu redukovati upotrebom membrana za regenerisanje čvrste faze iz procesnih struja [5].

Potrebno je navesti i neke nedostatke primene membrana u industriji skroba. Upotreba novih membranskih procesa, vezanih za bezbednost hrane, se mora dokumentovati od strane nadležnih institucija, što rezultira povećanjem troškova uvođenja novog procesa u proizvodnju. Sve membrane imaju ograničenja vezana za operativne uslove njihove primene (otpornost na hemijska sredstva, temperaturu, pritisak, pH vrednost), tako da ponekad ta ograničenja predstavljaju problem pri odabiru i implementaciji određenog procesa [5, 6, 7].

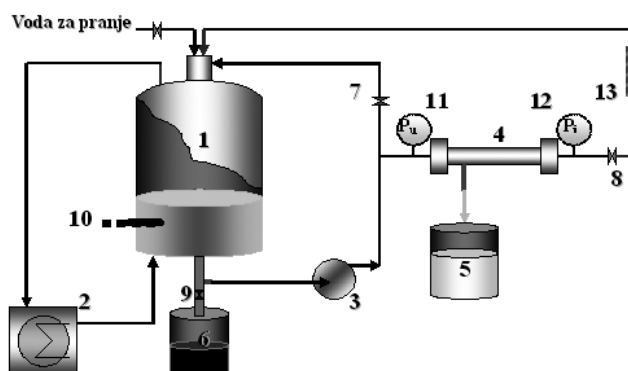
U ovom radu će biti razmatrana mogućnost primene keramičke membrane novije generacije radi smanjenja hemijske potrošnje kiseonika (HPK) otpadne vode. Time bi se kao permeat dobila voda sa smanjenom HPK i mogla bi se recirkulirati u proces, a retentat (koncentrat) bi se sušio i dobio bi se skrob koji bi se mogao preraditi. Otpadne vode u preradi pšeničnog brašna za dobijanje glutena i skroba uglavnom nastaju nakon separacije skrobnog mleka dekantacijom vode iz separatora. Godišnje se proizvede značajna količina otpadne vode pri preradi pšeničnog brašna za dobijanje glutena i skroba. U dekantiranoj vodi, koja se karakteriše kao otpadna voda, s obzirom da nastaje nakon izdvajanja skrobnog mleka, zaostaje najviše skrobnih čestica. U efluentu tehnološkog postupka dobijanja glutena i skroba iz pšenice skrobnih čestica ima i do 90% od ukupne suve materije (do 8%), potom malo glutena. Granule pšeničnog skroba se dele u tri grupe: male granule koje su manje od 2,8 μm , granule srednje veličine od 2,9 – 9,9 μm i velike granule veće od 9,9 μm . Male granule skroba su zastupljene u najmanjem procentu od 9,7 – 15,2%, skrobnih granula srednjih veličina ima oko 13,4 – 27,9%, dok velikih granula ima najviše i to od 57,9% - 76,9% [8].

MATERIJAL I METODI

U ovom radu za eksperimente je korišćena otpadna voda nakon separacije skrobnog mleka i faze dekantacije. Sa dekantacije talog (suspenzija skroba) se odvodi na hidrolizu radi dalje prerade, a otpadna voda se izvodi iz procesa. Karakteristike dekantirane otpadne vode su: hemijska potrošnja kiseonika oko 20000 - 23000 mg O₂/l, pH vrednost oko 3 – 4, suspendovane materije 4000 - 8000 mg/l.

U ovom radu se otpadna voda podvrgla ultrafiltraciji nakon 2, 3 i 4 sata taloženja. Suva materija dekantirane otpadne vode nakon 2 sata taloženja iznosi 0,95%, nakon 3 sata taloženja iznosi 0,85%, a nakon 4 sata taloženja 0,75%.

Postrojenje za ultrafiltraciju koji se koristi u radu je projektovano na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu, a izradilo ga je preduzeće Fidelinka AD, Skrobara, Subotica. Šema laboratorijskog postrojenja za ultrafiltraciju je prikazana na slici 1.



Slika 1. Šema postrojenja za mikro i ultrafiltraciju (1 – rezervoar, 2 – termost, 3 – pumpa, 4 – modul sa membranom, 5 – posuda za permeat, 6 – posuda za retentat, 7, 8 – ventil za regulisanje protoka i pritiska, 9 – ventil za ispuštanje retentata, 10 – termometar, 11, 12 – manometar, 13 – rotametar)

Glavni deo aparature je modul sa membranom (slika 2). U ovom radu je korišćena membrana od proizvođača GEA sa veličinom otvora pora od 2,5 nm. Membrana je cevnog oblika dužine 250 mm, sa spoljašnjim prečnikom od 10 mm i unutrašnjim prečnikom od 6,8 mm. Separacija se ispituje na kompozitnoj keramičkoj membrani presvučene slojem α -Al₂O₃.

Eksperimenti mikrofiltracije otpadne vode su planirani na osnovu potpunog 2³ faktorijskog eksperimenta [9]. U ovom slučaju faktori, tj. nezavisni parametri su: q – protok, P – transmembranski pritisak i t – vreme taloženja otpadne vode pre dekantacije. Otpadna voda se se podvrgava mikrofiltraciji pri svim kombinacijama vrednosti radnih parametara. Obrada eksperimentalnih podataka se obavlja kompjuterskim programima Statistica for Windows 8.0 i Origin 6.1.

U tabeli 1. su prikazane vrednosti nezavisnih parametara koje su varirane.

Tabela 1. Varirane vrednosti nezavisnih parametara

Nezavisni parametri	q [L/h]	t [h]	P [bar]
Varirane vrednosti	50 / 100 / 150	2 / 3 / 4	1 / 2 / 3

q – protok [L/h]
t – vreme taloženja otpadne vode [h]
P – transmembranski pritisak [bar]

Zavisni parametar koji se stalno prati tokom procesa je fluks permeata (jednačina 1), koji se izračunava na osnovnu aktivne površine membrane ($0,005 \text{ m}^2$) i dobijene zapremine permeata od početka ultrafiltracije do određenog vremena

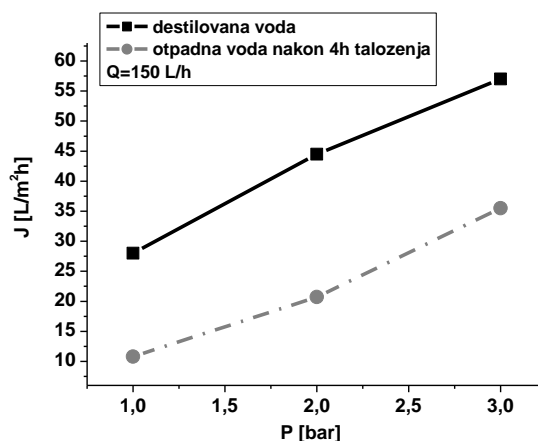
$$J = \frac{V_p}{A_m \cdot t} \quad (1)$$

gde je: J – fluks permeata [$\text{L}/\text{m}^2\text{h}$],
V_p – zapremina permeata [L],
A_m – površina membrane [m^2] i
t – vreme [h].

Urađeni su i fizičko-hemijski parametri kao što su sadržaj suve materije i hemijska potrošnja kiseonika u napojnoj smeši i permeatu.

DISKUSIJA REZULTATA

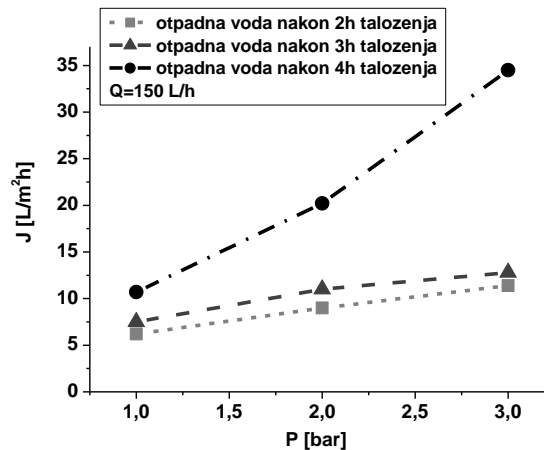
U okviru ispitivanja mogućnosti ultrafiltracije otpadne vode industrije skroba upoređen je fluks vode i otpadne vode pri uslovima recirkulacije. Fluks vode je osnova za upoređivanje, obzirom da ona u otpadnoj vodi igra ulogu rastvarača. Na slici 2. je prikazana zavisnost fluksa vode i fluksa permeata otpadne vode, nakon 4 h taloženja, od transmembranskog pritiska pri ultrafiltraciji na membrani sa otvorima pora od 2,5 nm pri protoku napojne smeše od 150 L/h i na sobnoj temperaturi. Sa slike 2. se vidi da je fluks permeata otpadne vode ($10,7 \text{ L}/\text{m}^2\text{h}$) pri transmembranskom pritisku od 1 bara za 2,5 puta manji od fluksa destilovane vode. Razlika između fluksa destilovane vode i fluksa permeata otpadne vode znači da dolazi do stvaranja otpora tokom ultrafiltracije otpadne vode, tj. do stvaranja dodatnog filtracionog sloja na površini membrane od čestica i jedinjenja prisutnih u otpadnoj vodi.



Slika 2. Zavisnost fluksa vode i fluksa permeata otpadne vode nakon 4 h taloženja od transmembranskog pritiska pri ultrafiltraciji na keramičkoj membrani sa otvorima pora od 2,5 nm pri protoku napojne smeše od 150 L/h i na sobnoj temperaturi

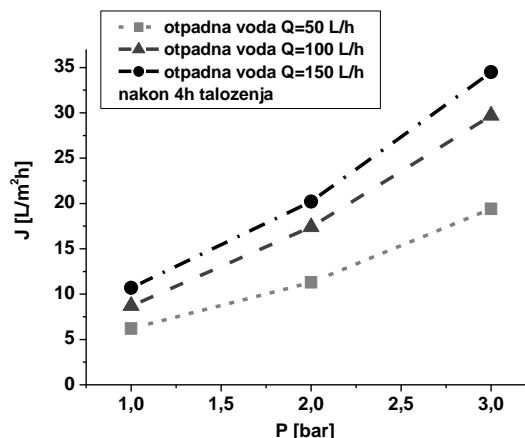
Da bi se ustanovilo kako utiče vreme taloženja (koje prethodi ultrafiltraciji) na fluks permeata otpadne vode, razmatra se grafik prikazan na slici 3. Jasno se vidi da sa produžavanjem vremena taloženja, tj. smanjenjem suve materije u otpadnoj vodi sa 0,95% (odgovara vremenu taloženja od 2 h) na 0,75% (odgovara vremenu taloženja od 4 h) povećava se fluks permeata otpadne vode. Pri transmembranskom pritisku od 1 bara, fluks permeata otpadne vode nakon taloženja od 2 h iznosi $6,7 \text{ L}/\text{m}^2\text{h}$, što je za oko 2 puta manje od fluksa permeata otpadne vode kada se ona ultrafiltrira nakon 4 h taloženja. Na pritisku od 3 bara ta razlika je još izraženija. Na tom pritisku

nakon 2 h taloženja otpadne vode može da se postigne fluks permeata od 11,8 L/m²h, a nakon taloženja otpadne vode 4 h sata, dobija se fluks permeata od 35,5 L/m²h, što je za oko 3 puta veći fluks. Prema tome, prethodno taloženje suspendovanih čestica u otpadnoj vodi i smanjenje suve materije otpadne vode za samo 0,2% već značajno utiče na fluks permeata, tj. na brzinu ultrafiltracije. Vreme taloženja od 3 h nema većeg uticaja na fluks permeata. Vrednosti fluksa su bliže vrednostima fluksa permeata dobijenim ultrafiltracijom kome prethodi 2 h taloženja.

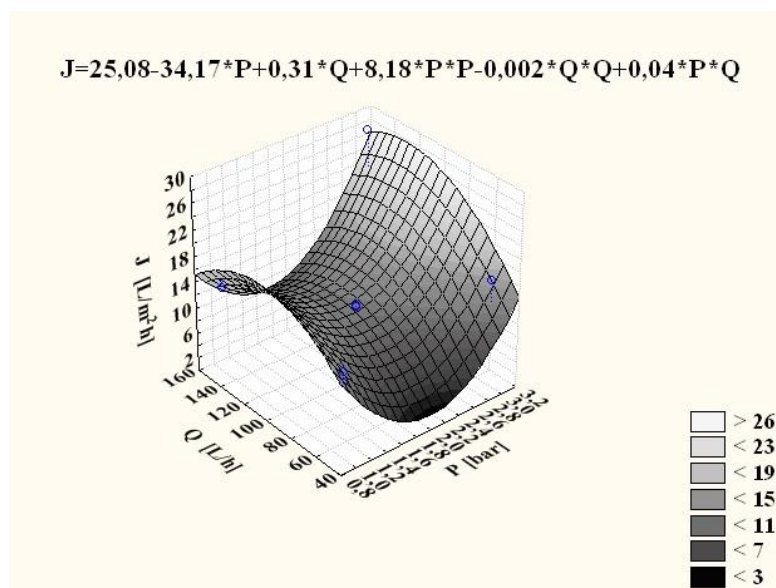


Slika 3. Zavisnost fluksa permeata otpadne vode nakon različitih vremena taloženja od transmembranskog pritiska pri ultrafiltraciji na keramičkoj membrani sa otvorima pora od 2,5 nm pri protoku napojne smeše od 150 L/h i na sobnoj temperaturi

Na slici 4. se može pratiti zavisnost fluksa otpadne vode nakon 4 h taloženja od transmembranskog pritiska pri ultrafiltraciji na keramičkoj membrani sa otvorima pora od 2,5 nm pri različitim vrednostima protoka napojne smeše na sobnoj temperaturi. Vidi se da na ultrafiltraciju otpadne vode utiče i povećanje protoka, pri čemu uticaj deluje izraženiji pri većim transmembranskim pritiscima. Na 1 bar ako se protok održava na 50 L/h može da se postigne fluks permeata od 6,3 L/m²h, dok povećanjem protoka na 150 L/h fluks se poveća za 1,6 puta. Povećanje fluksa na 3 bara, kada se protok permeata poveća sa 50 na 150 L/h, iznosi 1,9 puta. Na istom grafiku se može uočiti da sa povećanjem transmembranskog pritiska se povećava i fluks permeata kada se protok održava na istom nivou. Pri protoku od 50 L/h na pritisku od 1 bara fluks permeata iznosi 6,3 L/m²h, a na 3 bara se fluks poveća za 3 puta (na 19,4 L/m²h). Ovim se potvrđuje da i protok, kao nezavisni parametar ima uticaja na uspešnost ultrafiltracije otpadne vode.



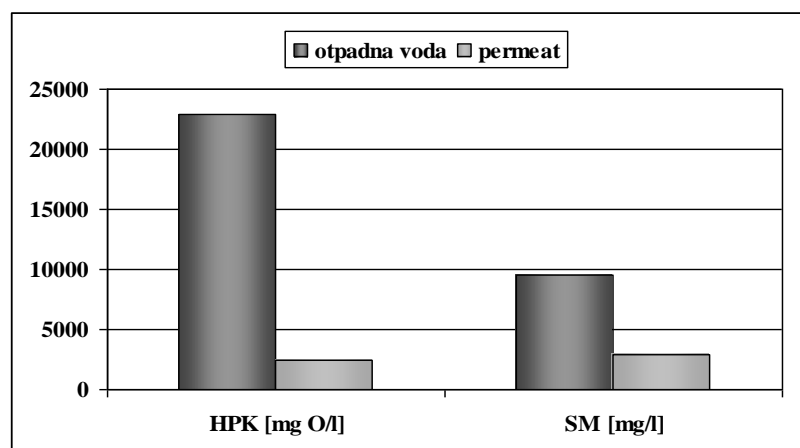
Slika 4. Zavisnost fluksa permeata otpadne vode nakon 4 h taloženja od transmembranskog pritiska pri ultrafiltraciji na keramičkoj membrani sa otvorima pora od 2,5 nm pri različitim vrednostima protoka napojne smeše na sobnoj temperaturi



Slika 5. Zavisnost fluksa otpadne vode od transmembranskog pritiska i protoka pri ultrafiltraciji na keramičkoj membrani sa otvorima pora od 2,5 nm na sobnoj temperaturi

Na slici 5. se može videti grafik zavisnosti fluksa otpadne vode od transmembranskog pritiska i protoka pri ultrafiltraciji na keramičkoj membrani sa otvorima pora od 2,5 nm na sobnoj temperaturi. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih vrednosti se crta grafik sa dve zavisnosti i na osnovu tih vrednosti se programom Statistica 9.0 dobija jednačina zavisnosti koja najbolje opisuje funkciju zavisnosti fluksa od pritiska i protoka. Jednačina je data u sklopu slike 5. Sa slike se vidi da se najveće vrednosti fluksa, iznad 23 L/m²h, dobijaju kada se protok održava iznad 100 L/h, a pritisak na većim ispitivanim vrednostima (iznad 2,5 bara).

Da bi se jasno uočio pozitivan efekat ultrafiltracije, data je slika 6. na kojoj su date vrednost HPK i sadržaj suve materije pre ultrafiltracije u otpadnoj vodi, i nakon ultrafiltracije u permeatu, prečišćenoj otpadnoj vodi. Ova slika najbolje ilustruje da se korišćenjem membrane od 2,5 nm suva materija otpadne vode smanjila sa oko 10000 mg/l na 3000 mg/l, što podrazumeva smanjenje od 70%. Takođe se HPK smanjio za 85% i to sa 23000 mg O₂/l na 2400 mg O₂/l.



Slika 6. Vrednost hemijske potrošnje kiseonika (HPK) i sadržaj suve materije (SM) pre ultrafiltracije u otpadnoj vodi (napojna smeša), i nakon ultrafiltracije u permeatu, prečišćenoj otpadnoj vodi

ZAKLJUČAK

Na osnovu ispitivanja efekata mikrofiltracije otpadne vode pri transmembranskom pritisku u opsegu od 1 – 3 bara, protoku od 50 do 150 L/h i prethodnog taloženja otpadne vode od 2–4 h, može se zaključiti da se ultrafiltracijom može smanjiti HPK otpadne vode, a dobijen retentat iskoristiti za dobijanje skroba:

- Fluks permeata otpadne vode ($10,7 \text{ L/m}^2\text{h}$) pri transmembranskom pritisku od 1 bara za 2,5 puta manji od fluksa destilovane vode. Razlika između fluksa destilovane vode i fluksa permeata otpadne vode znači da dolazi do stvaranja otpora tokom ultrafiltracije otpadne vode, tj. do stvaranja dodatnog filtracionog sloja na površini membrane od čestica i jedinjenja prisutnih u otpadnoj vodi.
- Prethodno taloženje suspendovanih čestica u otpadnoj vodi i smanjenje suve materije otpadne vode za samo 0,2% već značajno utiče na fluks permeata, tj. na brzinu ultrafiltracije. Vreme taloženja od 3 h nema većeg uticaja na fluks permeata. Vrednosti fluksa su bliže vrednostima fluksa permeata dobijenim ultrafiltracijom kome prethodi 2 h taloženja.
- Najveće vrednosti fluksa, iznad $23 \text{ L/m}^2\text{h}$, dobijaju kada se protok održava iznad 100 L/h, a pritisak na većim ispitivanim vrednostima (iznad 2,5 bara).
- Korišćenjem membrane od 2,5 nm suva materija otpadne vode smanjila sa oko 10000 mg/l na 3000 mg/l, što podrazumeva smanjenje od 70%. Takođe se HPK smanjio za oko 90% i to sa 23000 mg O_2/l na 2400 mg O_2/l .

LITERATURA

1. Šereš, Z. *Ultrafiltracija u industriji šećera*, monografija, Zadužbina Andrejević: Beograd, 2009.
2. Šereš, Z., Gyura, J., Djurić, M., Vatai, Gy., Eszterle, M. *The application of membrane separation processes as environmental friendly methods in the beet sugar production*. In *Environmental technologies, new developments*. I-Tech Education and Publishing. Vienna, Austria, 2008, pp. 193-208.
3. European Commission. *Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industries*. EU, 2006 January, (pdf version), <http://eippcb.jrc.es>
4. European Commission. *Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector*. EU, 2003 February, (pdf version), <http://eippcb.jrc.es>
5. Rausch, K. *Starch/Stärke*. 2002, 54, 273-281.
6. Fane, A.G., Fell, C. J. *AIChE Symposium Ser.* 1977, 73, 198-201.
7. Harris, J. L. *Food Technol. Australia*. 1985, 37, 564-569.
8. Raeker, M. Ö., Gaines, C. S., Finney P. L., Donelson T. *Cereal Chemistry*. 1998, 75, 721-726.
9. Akhnazarova S., Kafarov V. *Experiment optimization in chemistry and chemical engineering*, MIR Publishers: Moscow, 1982.



APPLICATION OF ALTERNATIVE TECHNOLOGIES FOR PROPULSION OF MOTOR VEHICLES AND AKTUEL STATE OF EUROPEAN MOTOR VEHICLE REGULATION AIR POLLUTION

PRIMENA ALTERNATIVNIH TEHNOLOGIJA ZA POGON MOTORNH VOZILA I AKTUELNO STANJE EVROPSKE REGULATIVE U OBLASTI AEROZAGAĐENJA

V. Krstić¹, B. Krstić²

Abstract

The paper reviews alternative technologies for propulsion of motor vehicles. The alternative fuels and technologies applied in the cities of some of the European countries are reviewed including the examples of some of the solutions of motor vehicles realized by applying alternative propulsion systems. In addition the paper presents actual situation o European regulations in the field of motor vehicle exhaust emissions.

Key words: motor vehicles, alternative technologies, IC engine, regulation, exhaust emission

Izvod

U radu su analizirane alternativne tehnologije za pogon motornih vozila. Dat je prikaz zastupljenosti alternativnih goriva i tehnologija u motornim vozilima, koja se koriste za prevoz u nekim evropskim zemljama, kao i primeri nekih realizovanih rešenja autobusa sa alternativnim pogonskim sistemima. Pored toga u radu se razmatra trenutna situacija problematika regulative u oblasti izduvne emisije motornih vozila.

Ključne reči: motorna vozila, alternativne tehnologije, motori sus, propisi, izduvna emisija

1. UVOD

Intenzivan razvoj saobraćaja, koji je logična posledica napretka društva, ima neželjena dejstava na okruženje: Povećanje broja saobraćajnih nezgoda; Zagađenje okoline izduvnom emisijom motora; Buka; Nereciklirani materijali delova vozila; Pretvaranje prirodnih površina u asfaltno-betonske površine za saobraćajnice i parking prostore.

Danas se veliki naponi ulažu radi uvođenje ekološki čistijih i odstranjivanje ekološki „prljavih“ vozila sa drumova. Čist vazduh predstavlja osnovu zdravog života i blagostanja svih živih bića. Jedan od većih uzročnika zagađenja vazduha je saobraćaj.

Trenutno na Zemlji živi oko sedam milijardi ljudi, a broj registrovanih vozila je oko milijardu i šesto miliona. U Francuskoj, Japanu i Nemačkoj je oko 600 vozila na 1000 stanovnika, dok u SAD je 800 vozila na 1000 stanovnika. U Srbiji je broj registrovanih automobila oko 1500000 vozila.

Broj automobila u svetu neprekidno raste. Iz tog razloga nastoji se da motorno vozilo bude u skladu sa prirodom i njenim zakonima. To znači da štetan uticaj motornih vozila na okolinu se svede na

¹ Vojislav Krstić, Faculty of Transport and Traffic Engineering, Beograd, Serbia

² Božidar Krstić, Faculty of Mechanical Engineering, Kragujevac, Serbia, bkrstic@kg.ac.rs.

najmanju moguću meru. To se postiže, između ostalog, i uvođenjem zakonske regulative po pitanju izduvne emisije.

Alternativna goriva, koja su namenjena za primenu u motornim vozilima, izazivaju manje zagađenje vazduha, u odnosu na benzin i dizel gorivo. Danas se primenjuju, ili planiraju da primenjuju u vozilima sledeća alternativna goriva: biogoriva (biodizel, etanol i biogas), metanol, prirodni gas, tečni naftni gas, hidrogen, gorive ćelije i elektricitet. Previsoka cena ovih goriva danas, u većoj meri onemogućava im masovnu primenu u vozilima. Iz tog razloga, za pogon motornih vozila, još uvek, dominira primena motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Razvoj alternativnih goriva normalno je da prati i razvoj odgovarajućih tehnoloških rešenja pogonskih sistema motornih vozila. To su : pogon na komprimovani prirodni gas, hidrogen, gorive ćelije, hibridni i elektro pogon.

2. STANJE I RAZVOJ POJEDINIH KONCEPCIJA POGONA DRUMSKIH VOZILA

Razvoj motornih vozila je počeo sa razvojem pouzdanog pogonskog agregata, što govori o njegovoj važnosti i funkciji u motornom vozilu.

Kao pogonski agregat kod motornih vozila danas se najviše koristi motor sa unutrašnjim sagorevanjem, u kome se hemijska energija goriva pretvara u mehanički rad.

Prednosti primene motora sa unutrašnjim sagorevanjem su : Relativno dobra ekonomičnost goriva; elativno dobra specifična snaga; Dobra kompatibilnost gradnje; Brza spremnost za rad; Troše gorivo samo dok rade; Koriste gorivo visoke energetske sabijenosti.

Nedostaci klipnih motora su : Loše ekološke karakteristike; Velika zavisnost od kvaliteta goriva; Nesamostalan početak rada; Znatna bučnost; Komplikovana konstrukcija; Nemogućnost preopterećenja motora; Zahteva stručno rukovanje i održavanje; Visoka cena goriva; Visoka cena proizvodnje.

Nepoželjne pojave tokom sagorevanja u oto motorima su: Pojava disocijacije (umanjuje efikasnost); Pojave nekontrolisanog paljenja i detonacije (ugrožavaju konstrukciju); Pojave toksičnih komponenata u izduvnoj emisiji (ugrožava okolinu).

Nepoželjne pojave tokom sagorevanja u dizel motorima su : Udarno sagorevanje; Dim u izduvnoj emisiji; Toksičnost izduvne emisije.

Razvoj alternativnih goriva za pogon motornih vozila doveo je do razvoja odgovarajućih tehničko-tehnoloških rešenja njihovih podsistema, odnosno tehnologija radi zadovoljenja sve strožijih ekoloških propisa i poboljšanja energetske efektivnosti.

Uticaj vozila na okolinu, sa aspekta ekoloških pokazatelja, može se poboljšati kroz primenu savremenih tehničko-tehnoloških rešenja za njihov pogon.

Alternativna, ili "čista" goriva, koja su namenjena za primenu u motornim vozilima, mogu u velikoj meri da poboljšaju kvalitet vazduha, zahvaljujući svojim karakteristikama koje ih čine čistijim od benzina i dizela.

Generalno posmatrano ova goriva emituju, pri sagorevanju, manje ugljovodonika koji su manje reaktivni i manje toksični, a emisija CO₂ je takođe redukovana, što doprinosi smanjenju globalnog zagađenja.

U najpoznatija alternativna goriva ubrajaju se: Biogoriva (biodizel, etanol i biogas); Metanol; Prirodni gas; Tečni naftni gas; Hidrogen; Gorive ćelije; Elektricitet.

Zbog svoje visoke cene, alternativna goriva do danas nisu našla širu primenu, iako imaju povoljnije ekološke karakteristike u odnosu na benzin i dizel gorivo. Razvoj alternativnih goriva pratio je i razvoj odgovarajućih tehnoloških rešenja pogonskih sistema vozila, od kojih su najpoznatiji: Pogon na komprimovani prirodni gas; Hidrogen; Gorive ćelije; Hibridni i elektro pogon.

Na osnovu istraživanja Internacionalne organizacije za javni prevoz UITP (The International Association of Public Transport) došlo se do zaključka da oko 90% gradskog voznog parka je sa dizel motorima, a ostalo pripada alternativnim gorivima: Komprimovani prirodni gas – CNG (oko 41%), Tečni naftni gas – LPG (oko 1,7%), Biodizel (2,8%), Biogas (0,3%) i elektropogon (0,5%). Ukupan udeo drugih goriva, kao što su: etanol, različite dizel i biodizel mešavine i gorive ćelije je manji od 0,5%.

Oko 68% autobusa sa dizel motorima koristi dizel gorivo sa niskim sadržajem sumpora. Emulzija vode i dizela se koristi na 6% autobusa u Francuskoj, oko 5% u Italiji, dok u drugim zemljama skoro se ne koristi.

Autobusi sa CNG zastupljeni su sa oko 20% u voznim parkovima Atine i Helsinkija. Sa LPG-om je opremljeno 100% autobusa u Beču i oko 14% autobusa u Kopenhagenu.

Biodizel se koristi oko 29% u voznom parku Luksemburga, 18% u Austriji i 6% u Španiji. Korišćenje biogasa je zanemarljivo, izuzev u Švedskoj. Primena autobusa sa elektro pogonom u Italiji je pet puta veća nego prosečna primena u svim ostalim zemljama.

Hibridni autobusi, uglavnom sa dizel-električnim pogonom zastupljeni su sa oko 0,25% od ukupnog analiziranog voznog parka u 90 zemalja. U korišćenju hibridnih pogona prednjači Luksemburg (sa 8%), a za njim Italija. (sa 1%).

Najveći broj autobusa je sa Euro2 i Euro3 motorima (koji čine oko 2/3). U većini zemalja najviše je autobusa ispod Euro standarda.

Komprimovani prirodni gas (CNG) je u motornim vozilima najčešće primenjivano alternativno gorivo.

Danas u svetu ima preko 9600000 vozila koja su pogonjena ovim gorivom. Vodeće zemlje, po broju vozila na CNG su: Pakistan, Argentina, Brazil, Iran i Indija. U Evropi je više od 1100000 vozila na CNG (78% putnička vozila, 5,6% autobusi, 8,2% komercijalna vozila). Italija je na prvom mestu u Evropi po broju vozila na CNG. MAN, Mercedes, Solaris i Volvo imaju u serijskoj proizvodnji autobuse na CNG.

Hidrogen, kao alternativno gorivo, ima najmanji štetni uticaj na okolinu, kao i najveću energetske gustinu.

Pri sagorevanju oslobađa se voda i nešto malo NO_x, koji se može kontrolisati primenom katalitičkih konvertora.

Hidrogen, u motorima sus, eksperimentalno se primenjuje već dvadesetak godina. U primeni hidrogena prednjači Nemačka.

Elektrohemijskim procesom, iz goriva bogatih vodonikom, obično prirodnog gasa ili metanola, u gorivim ćelijama se izdvaja vodonik, koji u kombinaciji sa kiseonikom proizvodi električnu energiju i vodu.

Gorivo se efikasnim elektrohemijskim procesom pretvara u električnu energiju. Sa aspekta ekologije ovo je izrazito dobar pogon motornih vozila.

Hibridni pogon predstavlja kombinaciju više pogona (najčešće elektromotora i motora sus sa konvencionalnim gorivom). U primeni je redna ili paralelna veza ovih pogona. Dizel hibridni autobusi mogu da rade, u uslovima gradskog saobraćaja, sa nultom izduvnom emisijom. Vozila sa hibridnim pogonom nalaze se između vozila sa konvencionalnim gorivima i vozila sa gorivim ćelijama.

Primena hibridnih pogona na vozilima značajno redukuje izduvnu emisiju u odnosu na dizel pogon. Potrošnja goriva je manja za oko 15-30%, kao i ukupna emisija CO₂. Neki evropski proizvođači (MAN, Mercedes, Solaris) su razvili svoje modele drumskih vozila na hibridni pogon.

Pogonski sistem drumskih vozila, sa čisto elektro pogonom, sastoji se od elektromotora, paketa baterija koje služe za smeštaj energije i sistema za upravljanje.

Danas su u upotrebi uglavnom olovne i nikel-kadmijumske baterije. Intenzivno se radi na povećanju primene nikel-metal-hibridnih, litijum-jonskih i natrijum-nikel-hlorid baterije. Osnovna prednost vozila sa elektro pogonom je odsustvo izduvne emisije.

3. STANJE I TREND OVI IZDUVNE EMISIJE MOTORN I H VOZILA

Trenutno, na snazi je 125 ECE Pravilnika, od čega je 15 u oblasti izduvne emisije i energije motornih vozila, i to: ECE15 – emisija putničkih vozila (nije više aktuelan); ECE24 – emisija dima teških motora i vozila; ECE40 – emisija motorcikala; ECE47 – emisija mopeda; ECE49 – emisija gasova i čestica teških motora i vozila; ECE67 – oprema vozila sa pogonom na tečni naftni gas (LPG); ECE83 – emisija putničkih i lakih teretnih vozila; ECE84 – merenje potrošnje goriva; ECE85 – merenje snage motora; ECE96 – emisija traktorskih dizel motora; ECE101 – emisija ugljendioksida i potrošnja goriva putničkih vozila; ECE103 – zamena katalitičkih konvertora; ECE110 – specifična oprema za komprimovani prirodn i gas (CNG); ECE115 – naknadna ugradnja LPG i CNG uređaja i ECE120 – merenje snage i potrošnje goriva traktora.

Svetska harmonizacija vozilskih propisa (Global Technical Regulation – GTR) obuhvata: Worldwide Heavy-Duty Certification Procedure (WHDC) – GTR No.4; Worldwide Motorcycle Emission Test Cycle (WMTC) – GTR No. 2; OBD System for Heavy-Duty Vehicles (WH-OBD) – GTR No. 5; Heavy duty Off-Cycle Emissions (OCE) – GTR No. 10; Particulate Measurement Programme (PMP); Non-road Mobile Machinery (NRMM); Worldwide Harmonization of Light-Duty Test Procedure (WLTP); Hydrogen and Fuel Cell Vehicles (HFCV).

U narednom delu rada daće se temeljan prikaz Evropske zakonske regulative danas, kao i trendovi razvoja i njene primene (slika 1 i 2, tabele od 1 do 12).

Na slici 4 data je prognoza primene pogonskih agregata putničkih vozila u SAD u narednom periodu.

Na slici 3 dat je predlog šeme merne instalacije (PMP - Particle Measurement Programme) prema ECE/TRANS/WP29/GRPE/2007/8).

Tabela 1. Izduvna emisija putničkih vozila i lakih teretnih vozila mase manje od 1305 kg - Emisija benzinskih motora po ECE 83.01 testu (gradski+prigradski ciklus)

	Godina	CO g/km	THC * g/km	NMHC ** g/km	NOx g/km	THC+NOx g/km	PT ** g/km
Euro 1	1992	2.72				0.97	
Euro 2	1996	2.2				0.5	
Euro 3	2000 ****	2.3	0.2		0.15		
Euro 4	2005	1.0	0.1		0.08		
Euro 5	2010	1.0	0.1	0.068	0.06		0.005
Euro 6	2015	1.0	0.1	0.068	0.06		0.0045

* THC – ukupni nesagoreli ugljovodonici; **NMHC – ne-metanski ugljovodonici; ***Samo za benzinske motore sa direktnim ubrizgavanjem; ****Od 2000. god kontroni test počinje odmah nakon startovanja (bez početnih 40 sek.)

Da bi se izduvna emisija benzinskih motora poboljšala potrebna je primena novih tehnologija (radi postizanja zahteva Euro 5 i 6), što se može iskazati na sledeći način: Usavršavanje motora (elektronsko ubrizgavanje, turbopunjenje, promenljiva šema razvoda, EGR); Naknadni tretman (TWC, zagrevanje katalizatora, SCR); OBD; Direktno ubrizgavanje (smanjenje emisije i potrošnje, veća cena, emisija čestica); Alternativna goriva (bio-etanol, vodonik); Hibridni pogon (paralelni, serijski, paralelno-serijski, mild, plug-in: dobra emisija i potrošnja, veća cena i masa vozila); Gorive ćelije (perspektivno rešenje ali još daleko od primene); Kvalitetno gorivo (bez sumpora, benzena i olova).

Dizel motor je veliki zagađivač u velikim gradovima i zato je znatno više, od oto-motora, na udaru zakona.

Tabela 2. Izdurna emisija putničkih vozila i lakih teretnih vozila mase manje od 1305 kg - Emisija dizel motora po ECE 83.01 testu (gradski+prigradski ciklus)

	Godina	CO g/km	THC * g/km	NMHC ** g/km	NOx g/km	THC+NOx g/km	PT ** g/km	PN **** broj/km
Euro 1	1992	2.72				0.97	0.14	
Euro 2	1996	1.0				0.7	0.08	
Euro 3	2000 ****	0.64			0.50	0.56	0.05	
Euro 4	2005	0.50			0.25	0.30	0.025	
Euro 5	2010	0.50			0.18	0.23	0.005	6 x 10 ¹¹
Euro 6 *****	2015	0.50			0.08	0.17	0.0045	6 x 10 ¹¹

* THC – ukupni nesagoreli ugljovodonici; ** NMHC – ne-metanski ugljovodonici; *** Za granice od 0.0045 g/km i 6 x 10¹¹ važiće nova merna procedura; **** Od 2000. god kontroni test počinje odmah nakon startovanja (bez početnih 40 sek.); ***** Podložno preispitivanju. Važiće nova merna procedura

Tabela 3. Izdurna emisija putničkih i lakih teretnih vozila - U odnosu na Euro 4 granice za Euro 5 su niže za oko 20% za HC i NOx, pet puta niže za čestice (Granični nivoi emisija za 2009. godinu)

“Euro 5”	Masa (kg)	Gorivo	CO	THC 4	NMHC 5	NOx	HC+NOx	PT 6
Putnička vozila ²		Benzin	1.0	0.100	0.068	0.06		-
		Dizel	0.5			0.18	0.230	0.005
Laka komerc. vozila	I ≤ 1305	Benzin	1.0	0.100	0.068	0.6		
		Dizel	0.5			0.18	0.230	0.005
	II 1305÷1760	Benzin	1.81	0.130	0.090	0.075	-	-
		Dizel	0.63			0.235	0.295	0.008
	III ³	Benzin	2.27	0.160	0.108	0.082	-	-
		Dizel	0.74			0.280	0.350	0.012

1 - Emisija u (g/km) po ECE 83.05 testu (gradski+prigradski ciklus); 2 - Osim za vozila max. mase preko 2500 kg; 3 - Uključujući putnička vozila mase preko 2500 kg; 4 - THC (total hydrocarbons) – ukupni nesagoreli ugljovodonici; 5 - NMHC (non-methane hydrocarbons) – nemetanski ugljovodonici; 6 - Samo za dizel motore i benzinske motore sa direktnim ubrizgavanjem

Predlog! Uvodjenje metodologije brojanja čestica za dizel motore i benzinske motore sa direktnim ubrizgavanjem.

Tabela 4. Izdurna emisija putničkih i lakih teretnih vozila. Propis EC 715/2007 od 20 juna 2007. predviđa još niže granice nakon 2014. godine -Emisija NOx dizel motora manja za oko 60% u odnosu na Euro 5 (Granični nivoi emisija za 2014. godinu)

“Euro 6”	Masa (kg)	Gorivo	CO	THC 4	NMHC 5	NOx	HC+NOx	PT 6
Putnička vozila ²		Benzin	1.0	0.100	0.075	0.06		-
		Dizel	0.5			0.08	0.170	0.005
Laka komerc. vozila	I ≤ 1305	Benzin	1.0	0.100	0.075	0.06		
		Dizel	0.5			0.08	0.170	0.005
	II 1305÷1760	Benzin	1.81	0.130	0.10	0.075	-	-
		Dizel	0.63			0.105	0.195	0.008
	III ³ ≥1760	Benzin	2.27	0.160	0.12	0.082	-	-
		Dizel	0.74			0.125	0.215	0.012

1 - Emisija u (g/km) po ECE 83.05 testu (gradski+prigradski ciklus); 2 - Osim za vozila max. mase preko 2500 kg; 3 - Uključujući putnička vozila mase preko 2500 kg; 4 - THC (total hydrocarbons) – ukupni nesagoreli ugljovodonici; 5 - NMHC (non-methane hydrocarbons) – nemetanski ugljovodonici; 6 - Samo za dizel motore i benzinske motore sa direktnim ubrizgavanjem

Predlog! Uvodjenje metodologije brojanja čestica za dizel motore i benzinske motore sa direktnim ubrizgavanjem.

Tabela 5. Izduvna emisija teških teretnih vozila (Granice emisija po ESC i ELR testu Pravilnika ECER49.03)

Nivo	CO	HC	NO _x	PT	Dim	Napomena
ECE 49.03	g/kWh	g/kWh	g/kWh	g/kWh	m ⁻¹	
A (2000)	2.1	0.66	5.0	0.10	0.8	Euro III
B1 (2005)	1.5	0.46	3.5	0.02	0.5	Euro IV
B2 (2008)	1.5	0.46	2.0	0.02	0.5	Euro V
C (EEV)	1.5	0.25	2.0	0.02	0.15	
(2013/2014)	1.5	0.13	0.4	0.1		Euro VI

Tabela 6. Izduvna emisija teških teretnih vozila (Granice emisija po ETC testu Pravilnika ECE R 49.03)

Nivo	CO	NMHC	CH ₄	NO _x	PM	Napomena
ECE 49	g/kWh	g/kWh	g/kWh	g/kWh	g/kWh	
A (2000)	5.45	0.78	1.6	5.0	0.16	Euro III
B1 (2005)	4.0	0.55	1.1	3.5	0.03	Euro IV
B2 (2008)	4.0	0.55	1.1	2.0	0.03	Euro V
C (EEV)	3.0	0.40	0.65	2.0	0.02	
(2013/2014)	4.0	0.16	0.5	0.4	0.01	Euro VI

Tabela 7. Izduvna emisija teških teretnih vozila (Euro VI EU Direktiva 595/2009/EC, 18.7.2009)

Važi od 2013/2014)

Test	CO	THC	NMHC	CH ₄	NO _x	NH ₃	PM
	g/kWh	g/kWh	g/kWh	g/kWh	g/kWh	ppm	g/kWh
ESC (diz.)	1.5	0.13			0.4	10	0.01
ETC (diz.)	4.0	0.16			0.4	10	0.01
ETC (oto)	4.0		0.16	0.5	0.4	10	0.01

Tabela 8. Izduvna emisija dizel motora ne-drumskih vozila - traktora i radne mehanizacije

(NRMM – Non Road Mobile Machinery)

Pravilnik ECE 96 sa amandmanima serije 01; Direktiva EU 97/68/EEC do amandmana 2004/26/EC.

Popularno zvani propisi Stage I, II (2000), IIIA (2005, predlog u ECE), IIIB (2009 EU), IV (2012 EU)

Emissions (g/kWh) Stage I (Dir98/68/EC), ECE R96.00, Test cycle: NRSC (8 mode) ISO 8178-4 C2

Snaga (kW)	CO	HC	NO _x
130 ≤ P < 560	5.0	1.3	9.2
75 ≤ P < 130	5.0	1.3	9.2
37 ≤ P < 75	6.5	1.3	9.2

Tabela 9. Izduvna emisija dizel motora ne-drumskih vozila - traktora i radne mehanizacije

(NRMM – Non Road Mobile Machinery)

Emissions (g/kWh) Stage II (Dir98/68/EC), ECE R96.01, Test cycle: NRSC (8 mode) ISO 8178-4 C2

Snaga (kW)	CO	HC	NO _x
130 ≤ P < 560	3.5	1.0	6.0
75 ≤ P < 130	5.0	1.0	6.0
37 ≤ P < 75	5.0	1.3	7.0
18 ≤ P < 37	5.5	1.5	8.0

*Tabela 10. Izduvna emisija dizel motora ne-drumskih vozila - traktora i radne mehanizacije
(NRMM – Non Road Mobile Machinery)*

Emissions (g/kWh) Stage IIIA (Dir2004/68/EC), ECE R96.02, Test cycle: NRSC (8 mode) ISO 8178-4 C2

Snaga(kW) ***	CO (g/kWh)	HC + NO _x (g/kWh)	PT (g/kWh)	Valid from (in EU)
130≤P<560	3.5	4.0	0.2	30.06.2005
75≤P<130	5.0	4.0	0.3	31.12.2005
37≤P<75	5.0	4.7	0.4	31.12.2006
19≤P<37	5.5	7.5	0.6	31.12.2006

Tabela 11. Izduvna emisija dizel motora ne-drumskih vozila - traktora i radne mehanizacije

Emissions (g/kWh) Stage IIIB (Dir2004/68/EC), Test cycle: NRSC (8 mode) ISO 8178-4 C2 or NRTC

Snaga (kW)	CO	HC	NO _x	PT	Važi do
130≤P<560	3.5	0.19	2.0	0.025	30.06.09
75≤P<130	5.0	0.19	3.3	0.025	31.12.10
56≤P<75	5.0	0.19	3.3	0.025	31.12.10
37≤P<56	5.5	HC+NO _x =4.7	HC+NO _x =4.7	0.025	31.12.11

Tabela 12. Izduvna emisija dizel motora ne-drumskih vozila - traktora i radne mehanizacije

Emissions (g/kWh) Stage IV(Dir2004/68/EC), Test cycle: NRSC (8 mode) ISO 8178-4 C2 or NRTC

Snaga (kW) ***	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	NO _x (g/kWh)	PT (g/kWh)
130≤P<560	3.5	0.19	0.4	0.025
56≤P<130	5.0	0.19	0.4	0.025

Na osnovu predhodno prikazanih podataka, vidi se da će propisi biti sve stroži, a primena oto i doizel motora za pogon vozila sve manja. Da bi se zadovoljili sve strožiji propisi, po pitanju izduvne emisije motornih vozila, neophodno je razvijati nove savremene tehnologije. Uvođenje novih- tzv. alternativnih pogona u serijsku proizvodnju zahteva sveobuhvatna istraživanja, kao i iznalaženje onih rešenja koja će zadovoljiti ne samo kriterijume po pitanju izduvne emisije, već i po pitanju performansi i karakteristika vozila. Pri tome neophodno je obezbediti i što niže troškove proizvodnje i eksploatacije vozila sa takvim pogonima.

ZAKLJUČAK

Ograničene rezerve fosilnih goriva i sve strožiji propisi u pogledu izduvne emisije i zaštite životne sredine, nalažu intenzivan rad u oblasti razvoja i primene tzv. alternativnih goriva (a samim tim i odgovarajućih pogona) u gradnji motornih vozila.

Još uvek, u pogonima motornih vozila dominira primena fosilnih goriva.

Od alternativnih goriva na motornim vozilima, danas su najviše u primeni komprimovani prirodni gas, tečni naftni gas, biodizel, biogas i elektropogon.

Nešto manja je primena drugih alternativnih goriva: etanol, različite dizel/biodizel mešavine, vodonik, i gorive ćelije.

Danas, još uvek veći broj alternativnih goriva ima visoku cenu, tako da njihova primena još uvek nije masovna. Potreba za daljim istraživanjima, pre njihove komercijalne primene, takođe je razlog njihove danas još uvek male primene.

Danas postoji velika potreba za uvođenjem ekološki "čistih" vozila i odstranjivanje ekološki "prljavih" vozila iz upotrebe. Sve više su u primeni, u gradnji motornih vozila hibridni pogoni.

Pri kontroli vozila, koja se nalaze u eksploataciji, uočava se da veliki broj vozila kod nas ne zadovoljava osnovne norme po pitanju izduvne emisije, ali i po drugim pitanjima koja se odnose na životnu sredinu (buka, bezbednost saobraćaja,...). Poseban problem predstavlja način sprovođenja tzv. tehničkog pregleda vozila.

Da bi se poboljšao sastav izduvne emisije neophodno je obezbediti sledeće:

- Zadovoljavajući nivo emisije NO_x na izlazu iz motora zahtevaju usavršenu kontrolu sagorevanja. To zahteva nove tehnologije, kao što je promenljivo hlađenje, promenljiva šema razvoda, promenljiv stepen sabijanja i sl. Nije verovatno da će one biti raspoložive pre 2014 godine.
- Sam hlađeni EGR može se koristiti za postizanje Euro IV i V nivoa emisije NO_x, ali tada može doći do povećanja emisije čestica (PM). Za smanjenje emisije čestica se može koristiti oksidacioni katalizator čestica (POC) ili DPF, ali je bolje optimizirati sagorevanje i sistem EGR sa usavršenim sistemom ubrizgavanja (FIE).
- U SAD se prednost daje sistemu EGR, a umesto SCR se preferira apsorpcioni katalizator (DeNO_x).
- DPF se već koristi na Euro IV i V motorima, ali će Euro VI zahtevi proširiti njihovu primenu.
- Izmena ka svetskoj harmonizovanoj proceduri ispitivanja će zahtevati kontrolu termičkog stanja izduvnog gasa kako bi se postigla brza efikasnost SCR nakon hladnog starta. Ukoliko se prihvati WHTC test granice emisije će preći ETC nivo.
- Tipični Euro VI dizel motor teških vozila verovatno će morati da koristi hlađenu recirkulaciju izduvnog gasa (EGR) plus selektivni katalitički konvertor (SCR) sa filtrom čestica (DPF).
- U osnovi sam motor poseduje usavršen sistem sagorevanja, sistem natpunjenja, sistem ubrizgavanja goriva i (eventualno) sistem EGR.
- Sistem SCR je počeo da se koristi i za smanjenje emisije NO_x do nivoa Euro IV i V. Efikasnost konverzije u postojećem postupku ispitivanja iznosi oko 75 do 85 %. Pri tome Euro IV/V motori sa SCR ne koriste EGR. Za Euro VI nivo emisije NO_x mora se kombinovati SCR sa hlađenim EGR.

LITERATURA

- [1] Deibel, L.E., Zumwalt, B.: "Modular approach to on-board automatic data collection systems", Transportation Research Board, Washington, 1984
- [2] Krstić, B.: Tehnička eksploatacija motornih vozila i motora, Mašinski fakultet u Kragujevcu, Kragujevac, 2009, str.488
- [3] The gas vehicles report (GVR), vol.8, No 86, March 2009.
- [4] Hedbom, A.: Assessments of test cycle proposals, AB Svensk Bilproving, 1995
- [5] I. Krstić, B. Krstić, V. Krstić: Mogućnost upravljanja benzinskim parama kod motornih vozila, Zbornik radova sa 9. Međunarodne konferencije DEMI'2009, Banjaluka, 2009.



CONTRIBUTION TO MANAGEMENT OF INDUSTRIAL WASTE TREATMENT ACCORDING TO ENVIRONMENT PROTECTION

PRILOG MENADŽMENTU TRETMANOM INDUSTRIJSKOG OTPADA SA ASPEKTA ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

Radoljub Tomić, Ph.D.

IHP "Prva petoletka" AD, R&D, Trstenik, R. Srbija
e-mail: radetomic@ppt.co.rs

Abstract

In this study the integral system of management of the dangerous and inert industrial waste that appears in the production process of the metal – working industry "Prva petoletka" H.Co. from Trstenik, Republic of Serbia, is represented. Environmental aims and policy are expressed. Here are given the algorithms of activities of the work – managing process with the dangerous and inert hard waste and of the managing of the used oils that are dangerous waste and also valuable raw material.

Reporting about waste to the recycling agency represents the implementation of waste managing in the Republic of Serbia for the sake of protection of environment and carrying out the regulation of the Basel convention in our country.

The waste management was introduced seven years ago according characteristics of our firm and saw regulations. In the meantime it was being maintained and accommodated in accordance with noticed i regulatives and changes of law regulations.

Key words: dangerous waste, inert waste, waste management, protection of the environment

Izvod

U radu je prikazan integralni sistem upravljanja industrijskim opasnim i inertnim otpadom nastalim u procesu proizvodnje metaloprerađivačke industrije. Ovde je analiziran konkretan slučaj vezano za IHP "Prva petoletka" Holding preduzeće-Trstenik, Republika Srbija, radi sagledavanja konkretne situacije jednog preduzeća koje egzistira u realnim uslovima. Iskazani su ekološka politika i ekološki ciljevi. Dati su algoritmi aktivnosti procesa rada upravljanja čvrstim opasnim i inertnim otpadom i upravljanja korišćenim uljima koja predstavljaju opasan otpad – vrednu sirovinu.

Izveštavanje o otpadu Agenciji za reciklažu predstavlja implementaciju upravljanja otpadom u Republici Srbiji u cilju zaštite životne sredine i sprovođenja odredaba Bazelske konvencije u našoj zemlji.

Na industrijsku deponiju pri sanitarno – komunalnoj deponiji u Trsteniku odlaze se otpad koji nije mogao da se reciklira i ponovo koristi.

Upravljanje otpadom je uvedeno pre sedam godina prema specifičnostima preduzeća i zahtevima zakonske regulative. U međuvremenu je održavan i dograđivan u skladu sa uočenim nepravilnostima i promenama zakonskih akata.

Ključne reči: opasan otpad, inertni otpad, upravljanje otpadom, zaštita životne sredine

1. UVOD

Ugroženost životnog prostora, naša je svakodnevica i globalni problem broj jedan. Problem je indukovana prvenstveno svakodnevnim ratnim razaranjima u raznim delovima sveta, u požarima koji se pri tome javljaju i usled kontaminacije zemlje, vode i vazduha, te usled nekontrolisanog rasturanja nuklearnog otpada, koji je postao sastavna komponenta svih moćnih projektila i raketa.

Drugi značajan zagađivač naše životne sredine su tehnološki procesi pri proizvodnji najrazličitijih proizvoda, pri čemu i sam proizvod može biti potencijalni zagađivač, a neminovnost svakog tehnološkog procesa je praktično uvek i neki neželjeni proizvod. Adekvatnim ekološkim tretmanom u okviru tehnološkog postupka, može se od neželjenog nus-proizvoda dobiti ekološki prihvatljiv i koristan sekundarni proizvod, dok bi neadekvatnim tretmanom postao inertni ili u najgorem slučaju postao opasan otpad [Bogojević I., 2004].

Poseban problem sa aspekta očuvanja životne sredine predstavlja porast produkcije industrijskog i komunalnog otpada kao posledice naglog razvoja znatnog broja malih i srednjih preduzeća, pored već postojećih značajnih proizvodnih kapaciteta u okviru velikih sistema.

Cilj je da se ostvari porast i unapredjenje životnog standarda ali se pri tome mora upravljati i odgovarajućim otpadom, posebno opasnim i inertnim otpadom. Ovo je značajan segment globalnog problema zaštite životne sredine, kao i problema održivog industrijskog i ekonomskog razvoja.

Mesto i uloga predmetnog programa u poslovnom sistemu mogu se bliže sagledati u sklopu globalnog upravljanja razvojem u proizvodnom preduzeću [Tomic R., 2004, str.60].

Odgovarajući aspekti predmetne problematike biće sagledani na nivou jednog reprezentativnog poslovnog sistema kao što je IHP "Prva petoletka"-Trstenik, Srbija.

2. EKOLOŠKA POLITIKA

U sistemu IHP "Prva petoletka" uveden je, u većem broju akcionarskih društava (ima devetnaest AD-a) sistem kvaliteta prema zahtevima standarda ISO 9001-2000, a upravljanje zaštitom životne sredine je uvedeno kao podsistem upravljanja kvalitetom. Usvojena je nova organizacija preduzeća i saglasno tome u AD-ma su formirani biroi za ekologiju i OC za sekundarne sirovine. Imajući u vidu značaj zaštite životne sredine u IHP "Prva petoletka", kao i u Trsteniku, doneta je aktivna, predviđajuća i preventivna ekološka politika, bez stvaranja neprihvatljivog rizika, odnosno u interesu zaposlenih. Politika je iskazana posredstvom Izjave o ekološkoj politici. Saglasno predmetnom dokumentu, IHP "Prva petoletka" će:

- Uvesti ekološku dimenziju u menadžment preduzeća kao determinantu održivog razvoja;
- Napraviti i održavati ekološki program koji će osigurati poštovanje svih postojećih zakona i propisa iz oblasti zaštite životne sredine i obavestiti sve zaposlene o postojanju i obaveznom poštovanju svih zakona;
- Definirati i sprovoditi sopstvena pravila, dokumentovana kroz postupke i uputstva tamo gde ne postoje zakonski propisi, ili gde oni ne pružaju dovoljnu zaštitu;
- Zaustaviti proizvodnju i distribuciju svakog proizvoda koji stvara neprihvatljivi rizik po zdravlje i sigurnost čoveka ili njegove životne sredine;
- Napraviti programe štednje prirodnih resursa i energije, smanjenja upotrebe otrovnih materija i smanjenje količine opasnih otpadaka;
- Ustanoviti na nivou preduzeća organizacionu celinu za zaštitu životne sredine sa odgovornostima za sprovođenje ekološke politike i ciljeva;
- Sprovođenje ove ekološke politike i prihvatanje odgovornosti za obavljeni posao, bez ekološkog rizika sa kontinualnim poboljšanjem, tiče se motivisanosti svakog pojedinca što podrazumeva i adekvatan program obuke;

- Unapređivati kvalitet proizvoda tako da se na najmanju meru svedu ekološki uticaji pri proizvodnji, upotrebi i postupotrebi;
- Uvesti monitoring po ekološkom učinku, obaveštavati svoje radnike, javnost i nadležne državne organe.

3. EKOLOŠKI CILJEVI

Opšti ekološki cilj IHP "Prva petoletka" je da se prati strateški cilj države i njenih organa. Kao polazni osnov treba uzeti poštovanje postojećih zakona, propisa i normi, sa osnovnim ciljem ostvarivanja dobiti kroz poznavanje dugoročne tendencije u ekologiji i dobro osmišljenih i izvedenih programa za zaštitu od zagađenja i zeleni marketing [Nedeljković V., 2006., str. 420].

Ostvarivanje ovih ciljeva treba da omogući preduzeću da postigne imidž progresivnog poslovnog sistema, koji odgovorno rešava probleme očuvanja životne sredine i očuvanja zdravlja i radne sposobnosti zaposlenih radnika. Ekološki ciljevi su postavljeni u vezi sledećeg:

- Minimizacija otpada kao strategija u kojoj svi dobijaju, društvo sa aspekta očuvanja životne sredine, a preduzeće sa aspekta ispunjenja ekoloških zahteva u vezi procesa i proizvoda;
- Pogodnost proizvoda za ekološko razrešenje i reciklažu, koja pomaže da se dobije ekološki prihvatljiv proizvod, a što dalje znači da se radi o obnovi resursa;
- Smanjenje korišćenja resursa na nivo optimalne potrošnje;
- Ušteda energetske inputa kao stalni zadatak;
- Razvoj novih proizvoda imajući na umu svođenje na najmanju meru ekoloških uticaja u toku proizvodnje, upotrebe i postupotrebe;
- Promovisanje ekološke svesti unutar organizacije i van nje.

4. UPRAVLJANJE OTPADOM

Upravljanje otpadom podrazumeva kontrolu nastajanja, privremenog smeštaja, prikupljanja, selektiranja, pretovara, transporta, reciklaže, ponovne upotrebe i konačnog odlaganja na način koji je najprihvatljiviji sa aspekta očuvanja životne sredine [Nedeljković V., 2006., str. 420]. Iz postavljene ekološke politike i ekoloških ciljeva, jasno se vidi da je minimizacija otpada, reciklaža, ušteda prirodnih resursa i smanjenje štetnog uticaja na životnu sredinu prioritetna aktivnost u ekološkom planu preduzeća.

Upravljanje otpadom se sprovodi u skladu sa sledećom zakonskom regulativom:

- Zakon o zaštiti životne sredine ("Službeni glasnik RS", br. 66/91, 83/92 i 53/95)
- Zakon o postupanju sa otpadnim materijama ("Službeni glasnik RS", br. 25/96)
- Pravilnik o kriterijumima za određivanje lokacije i uređenje deponija otpadnih materija ("Službeni glasnik RS", br. 54/92)
- Pravilnik o načinu postupanja sa otpacima koji imaju svojstvo opasnih materija ("Službeni glasnik RS", br. 12/95)
- Pravilnik o analizi uticaja objekata odnosno radova na životnu sredinu ("Službeni glasnik RS", br. 61/92)
- Ostali kompatibilni zakonski i podzakonski akti, na osnovu kojih definisana operativna dokumentacija podleže obaveznom inoviranju i ažuriranju, u skladu sa predviđanjima i dostignućima nauke, struke i prakse.

4.1. Početno ekološko preispitivanje

U fazi početnog ekološkog preispitivanja izvršena je identifikacija svih relevantnih ekoloških aspekata. Posebna pažnja posvećena je identifikaciji otpada koji nastaju u procesu

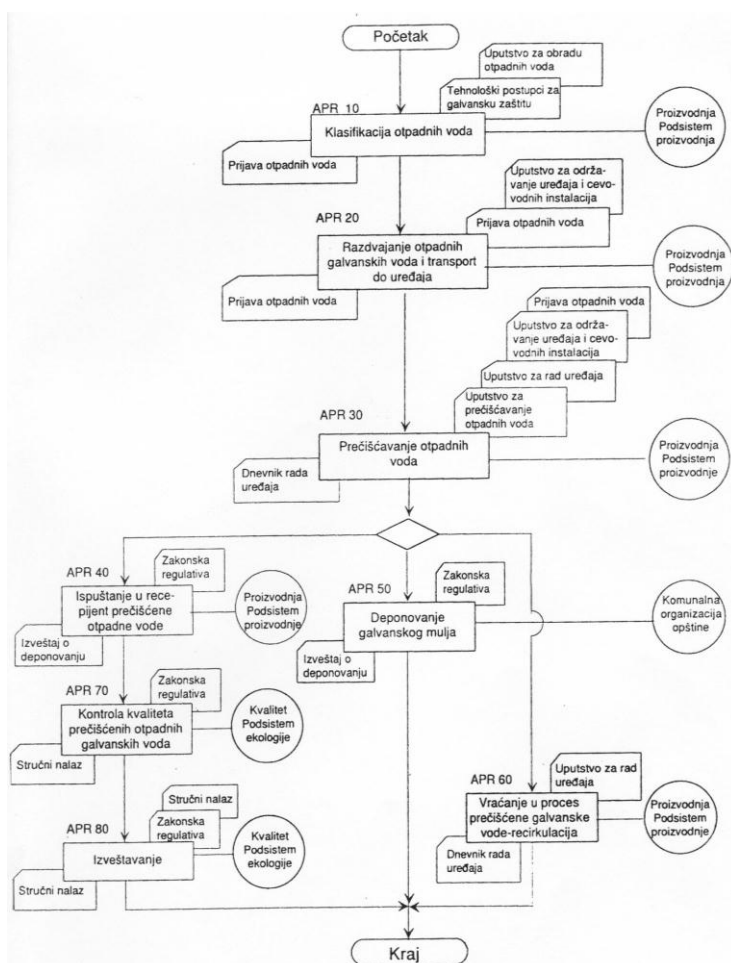
proizvodnje i procesu prečišćavanja otpadnih galvanskih voda. Pažljivo su proučeni otpadni tokovi, slika 1.

4.2. Dokumentacija i zapisi o otpadu

Po završenoj identifikaciji otpada, da bi se pristupilo sveobuhvatnom upravljanju otpadom definisani su Postupak za upravljanje čvrstim otpadom, slika 2., i Postupak za upravljanje korišćenim uljima, slika 3. Na osnovu zakonske regulative, specifičnosti proizvodnje i organizacije, postupcima su definisane aktivnosti procesa rada, pre svega ko je zadužen za realizaciju, na koji način, u kom vremenskom terminu i koju odgovornost ima u vezi konkretnih aktivnosti. U vezi upravljanja tretmanom čvrstog otpada, analogna razmatranja mogu se sagledati u [Tomic R., 2007, str. 3/7].

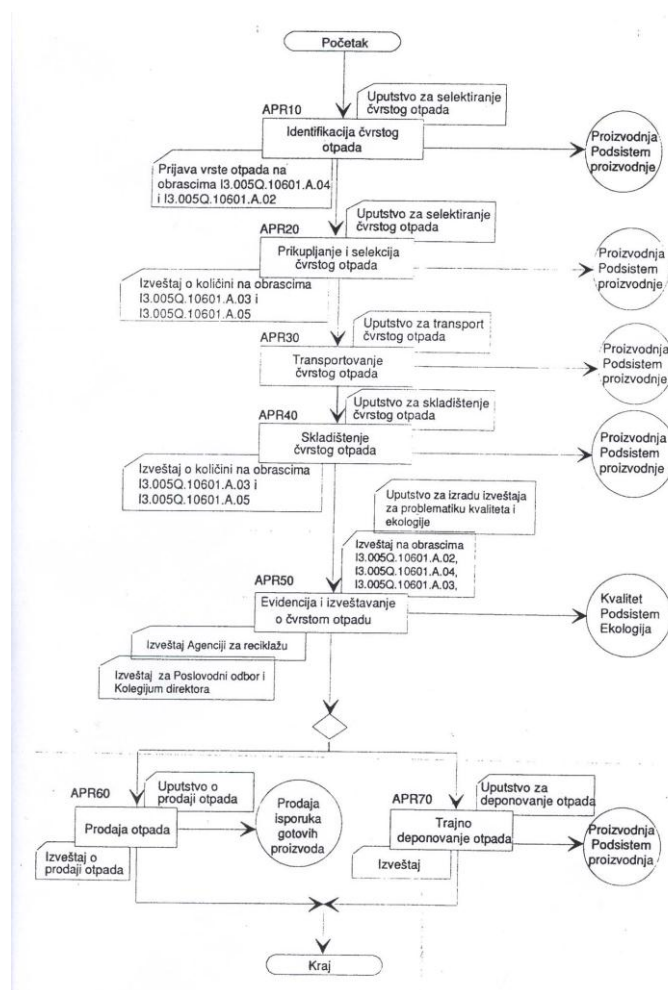
Ulaznu dokumentaciju prikazanih postupaka čine uputstva koja definišu način selektiranja čvrstog otpada i korišćenih ulja, način njihovog transporta, skladištenja, evidentiranja, izveštavanja, prodaje, reciklaže i trajnog deponovanja.

Izlaznu dokumentaciju čine obrasci za prijavljivanje generatora otpada, prijavljivanje inertnog i opasnog otpada i evidentiranje inertnog i opasnog otpada koje je definisala Agencija za reciklažu Republike Srbije. Biroi za ekologiju (OC sekundarne sirovine) akcionarskih društava, mesečno dostavljaju koordinatoru za ekologiju podatke o otpadu, a koordinatore o ovome izveštava Agenciju za reciklažu po tačno utvrđenim terminima. Izveštaji čine bazu podataka sistema integralnog upravljanja otpadom u Republici Srbiji.



Slika 1. Algoritam aktivnosti za otpadne vode

Ovi podaci čine osnovu za praćenje stvaranja količine otpada u odnosu na fizički obim proizvodnje i izveštavanje rukovodstva preduzeća. Tako se uspostavlja i održava komunikacija sa eksternim i internim zainteresovanim stranama i vrednuje učinak u odnosu na postavljeni ekološki cilj [Nedeljković V., 2006., str. 424].



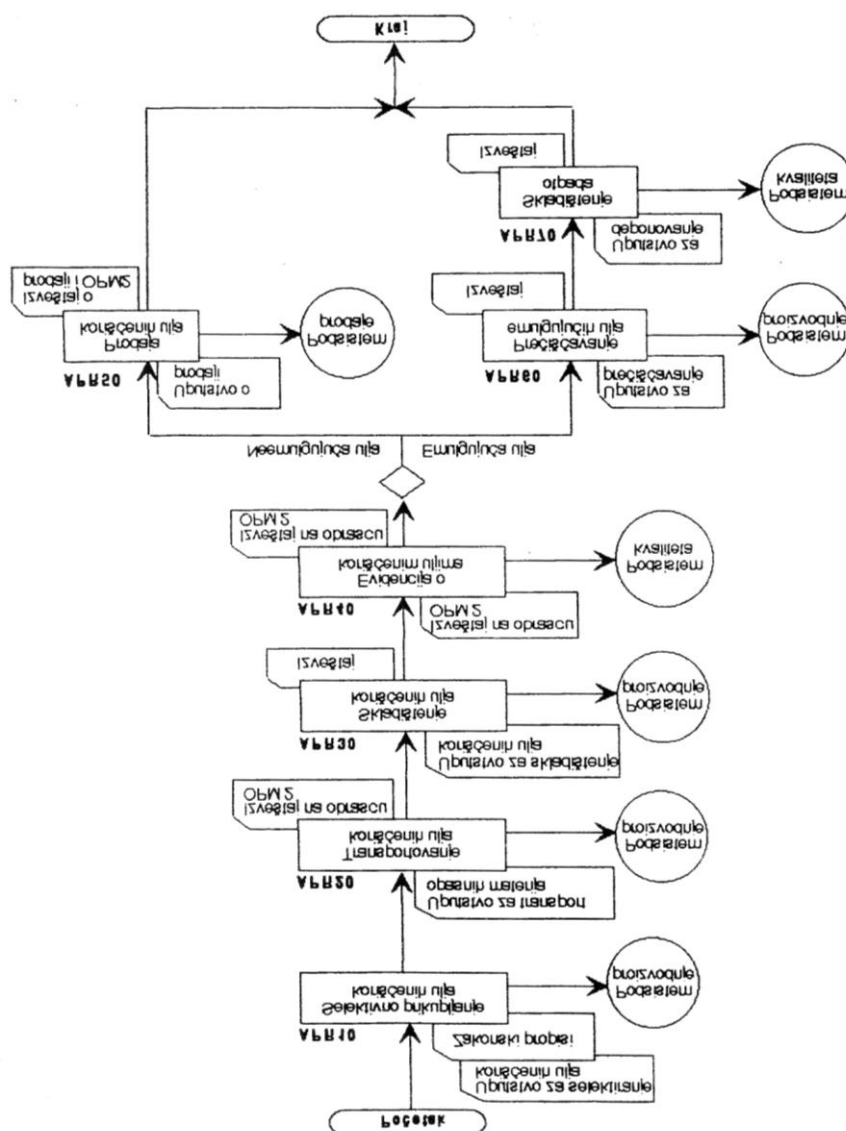
Slika 2. Algoritam aktivnosti za čvrsti otpad

5. ZAKLJUČAK

U radu su naznačeni, iako nisu neposredna tema rada, ekološka politika i ekološki ciljevi, jer je uvođenje sistema upravljanja životnom sredinom, preduslov za uspešno upravljanje otpadom.

Definisani postupci zadovoljavaju sadašnju zakonsku regulativu i tehničko-tehnološke mogućnosti preduzeća. Neophodno ih je stalno usavršavati i težiti minimalnom stvaranju otpada i maksimalnoj uštedi prirodnih resursa, prilagođavati ih savremenim tehničkim dostignućima, usavršavati zakonsku regulativu, i s' tim u vezi, vršiti blagovremenu edukaciju kadrova, neposrednih učesnika u praćenju i rešavanju predmetnih problema.

Ipak, slobodno se može reći da se uspeh u očuvanju prirode i životnog prostora, ne može postići samo determinisanjem i primenom ekoloških zakona, propisa i odredaba u prvom redu, i to samo na nivou tehnoloških kapaciteta i korisnika proizvoda (potrošača). Treba biti svestan da postoji, i na globalnom nivou dominira, veoma veliki broj drugih uticaja i uzroka poremećaja ekološkog modela i odgovarajuće ravnoteže.



Slika 3. Algoritam aktivnosti za korišćena ulja

Evo još nekoliko napomena. Posledenji je trenutak kada se mora prvenstveno smanjiti i eliminisati veliki broj uzroka, koji su na bilo koji način imali uticaja na degradaciju životne sredine, kako bi se održala prirodna ravnoteža. Između ostalog, svi minuli ratovi u istoriji ljudskog postojanja na Zemlji, pored gubitaka ljudskih života, materijalnih i drugih razaranja, glavni su krivci za remećenje ekološke ravnoteže. Težnja ekonomski i vojno nadmoćnih društava da "mir vlada svuda u svetu" je zapravo nastojanje za kontrolom i upravljanjem prirodnim bogatstvima i energetskim resursima, koji bi se koristili za sopstveni ekonomski razvoj pa i u svrhe novih ratnih i drugih razaranja.

U lancu tih dešavanja razvijaju se tehnološki procesi za proizvodnju opštih materijalnih dobara pa i za eventualni rat radi potrebnih materijalnih dobara. Već su vidljive snage koje će na bazi sopstvene ekonomske moći, sopstveni opstanak na planeti Zemlji usmeriti na borbu za kontrolu pijaće vode.

Iz napred iznetog, vidi se da su samoodržanje i ljudska pohlepa glavni globalni izvori poremećaja ekološke ravnoteže. Jedini način za rešavanje ekoloških problema u čitavom

svetu, je definisanje i poštovanje ekoloških zakona, pravilnika i odredaba na globalnom nivou, gde se u mirnoj i tolerantnoj atmosferi i na nivou ekspertske timova, stvari postavljaju tako da se prevazilaze sve evidentne suprotnosti među ljudima a usvojene odluke striktno i bez izuzetaka poštuju.

Sve što je ovde izneto, krajnje pragmatično i korisno može da posluži i preduzećima i institucijama Republike Srpske. Cilj je da se firme maksimalno korektno i profesionalno uključe u opšti proces upravljanja ekološkim otpadom na nivou zemlje, radi postizanja jedog od najznačajnijih društvenih ciljeva. Zadatak je, po svojoj prirodi, trajnog karaktera.

LITERATURA

- [1] Bogojevic I., Nedeljkovic V., Trajcevski V., Tomic R., 2004, "Interna dokumentacija PPT, Dokumenti sistema kvaliteta i ekologije prema ISO 9001-2000", IHP "Prva petoletka" H. Co., Trstenik.
- [2] Tomic R., 2004, "A contribution to the identification of basic aspects of management in research and development functions within manufacturing companies", *MVM - Volume 30, Number 1; YU ISSN 1450-5304, UDC 621+629(05)=802.0; UDC: 658.5; 659.235; 1975*, Kragujevac, p. 59-69.
- [3] Nedeljkovic V., Tomic R., 2006, "Prilog unapredjenju tretmana industrijskog otpada sa aspekta zaštite životne sredine", *ELECTRA IV, Četvrta regionalna konferencija o uzajamnosti zaštite životne sredine i efikasnosti energetskih sistema, Organizatori: Forum Kvaliteta JP Elektroprivreda Srbije i Elektroprivreda Republike Srpske A.D., Izdavač: "Forum kvaliteta – asocijacija za globalna pitanja kvaliteta – Beograd", gl. i odgovorni urednik Mr Franja Čoha, ISBN 86-85013-02-X*, Tara, str. 419-424.
- [4] Tomić R., Čurčić S., Dragičević S., 2007, "Istraživanje parametara za razvoj hidrauličkih presa za tretman biomasa i otpadnog drveta kao energenata", *Naučni skup EE-2007, Organizator i Izdavač: Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije, Vrnjačka Banja*, str. 1-7. (rad na CD-u).



MONITORING OF USAGE OF OZONE-DEPLETING SUBSTANCES. A SUMMARY OF THE ACTUAL SITUATION IN ALBANIA.

Kozeta Vaso¹, Valbona Hoxha², Enkela Noçka²

¹Chemistry Department, Faculty of Natural Sciences, University of Tirana, Albania.

²Department of General and Inorganic Chemistry, Polytechnic University of Tirana

e-mail: kozeta_v@yahoo.it

e-mail: bonahoxha@gmail.com

e-mail: akarroci@yahoo.com

Abstract

The article represents some data concerning the usage of the ozone depleting substances in Albania. These data are the result of a monitoring of the usage of the HCFCs from the year 2006 and on. The study is carried on based on the guide about "The Compilation of the Program for addition of the Ozone Secretariat" (UNEP/OzL.Pro/ExCom/54/53, 7 March 2008), the EU directives, the Albanian legislation, and the experience of the EU countries.

The main use sectors of the HCFCs in Albania are cooling and refrigeration equipments. The reckoning method of the HCFCs consumption includes: a. Getting of the official importing quantities of the HCFCs and the respective equipments and b. The distribution data of the ozone depleting substances from the trade suppliers.

According to the data of the year 2006-2009 the consumption of the HCFC (including both mixed and pure) is in constant increase as follows: 40tons in 2006; 46,34tons in 2007; 74,5tons in 2008 and 97,37tons in 2009. The whole consumption of the ozone depleting substances refers totally to the import data since Albania has never produced HCFCs substances. In our country no plastic foams, solvents and medical products based on HCFCs are ever produced. HCFCs used in Albania are R22, R402B, R402A, R406A and R502 which are the substituent of the CFCs. The consumption of the HCFCs in the used equipments working with HCFCs is cheaper.

This study helped in preparing of a mini archive of the consuming equipments of the HCFCs and the compilation of an imported plan of the HCFCs in Albania.

The study represents a valuable contribution on the environmental policy of our country.

Key words: monitoring, HCFCs, importing plan, mini archive for HCFCs.

Introduction

The continuation of life on Earth for thousands of years has been secured due to a protective layer that is located in the stratosphere. This layer consists of ozone which serves as a filter that absorbs ultraviolet light with wavelength below 310nm. Ozone is composed of three oxygen atoms [1]. Ozone is not a stable gas and it is particularly sensitive to natural substances containing hydrogen, chlorine, fluorine and carbon (CFCs and HCFCs) which lead to its destruction. All these substances are chemical factors that lead to the weakening of the ozone layer, which today is one of the most discussed environmental issues. The phenomenon of "ozone hole" causes a direct increase of the share of UV- B radiation (290 – 320nm) that reaches Earth's surface [2].

The UV-B radiation reaching Earth's surface has harmful consequences on both human health and ecosystems. First it causes changes in the DNA in the aquatic and terrestrial ecosystems. Second it results in a dramatic decrease of agricultural products. Finally it constitutes a risk for skin cancer and eye cataract cancer. Furthermore it can have harmful effects on the human immune system [1].

Albania has ratified the documents of Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer and the Montreal Protocol on 8 October 1999 and commencing on 7 January 2000 it is a Party to them. By being a Party, there derived the obligation to reduce the production and use of HCFCs to zero by 2010. In Albania, this was achieved at the end of 2008. Since HCFCs contribute to the ozone depletion, it is necessary to develop a plan in order to phase-out them. This plan is preceded by the study of the HCFCs annual consumption. This study aimed at creating a miniarchive of the users of ozone-depleting substances (HCFCs), as well as designing a HCFCs import plan over years in Albania. The research was based on the instructions for "The development of the (HCFCs) phase-out program" of the Multilateral Fund of the Ozone Secretariat, as well as on EU directives, on Albanian legislation and the experience of EU countries [3], [5], [6], [7], [8], [9].

Material and Methods

The method used to assess HCFCs consumption includes: a. Getting **official** data of the import of these substances, as well as devices that work with them; b. Receiving data on **the distribution** of ozone-depleting substances through industrial suppliers.

The main sources of information for obtaining **official** data are: The Institute of Statistics INSTAT, Business register, Annual Structure Survey, General Directorate of Customs, Chamber of Commerce and Industry and the Regional Environmental Agencies.

The main sources of information for obtaining data on **the distribution** of ozone-depleting substances are: industrial suppliers and the main importers of HCFCs. To this end there was conducted a survey [4].

The consumption of HCFCs calculated as: Consumption = production + import - export.

Results and Discussion

In Albania, chlorofluorocarbons has been phased-out since the end of 2008. As a result they are neither imported nor used anymore. As their substitute are used HCFC (R22, R402B, R402A, R406A and R502).

During the monitoring, all known importers of HCFCs provided information on imports, sales and purchases, and areas of application for relevant substances (including HCFCs pure and blends). All the information provided by importers is later completed with the official information. In fact the official data is used to control the information obtained from importers. From the data obtained during monitoring, it was observed that the main sectors of HCFCs use in Albania are the sectors of refrigeration and air conditioning.

a. HCFC production sectors

Albania is not a HCFCs producing country and there has never been a tendency to produce them. Monitoring conducted during this study showed that Albania does not produce refrigeration appliances, air conditioners, foams, solvents, and medications with HCFCs (MDI).

b. Import-Export

Albania is not a HCFCs exporting country and nor does it export devices that operate with them, but it is a country which imports them (new or used refrigeration appliances containing HCFCs). The entire amount of consumption refers to HCFCs import. The following table shows the annual consumption of HCFCs in Mt (meter tons) and ODPt (Ozone Depleting Potential ton) for 2006-2009.

Table 1: Overview of consumption in Mt and ODP-weighted consumption in 2006-2009

<i>Substance</i>	<i>Year 2006</i>	<i>Year 2007</i>	<i>Year 2008</i>	<i>Year 2009</i>
<i>HCFC – 22/Mt</i>	40	46.34	74.5	97.37
<i>HCFC -22/ODPt</i>	2.2	2.548	4.0975	5.35535

Note: $\text{HCFC} - 22/\text{ODPt} = \text{HCFC} - 22/\text{Mt} \times 0.055$

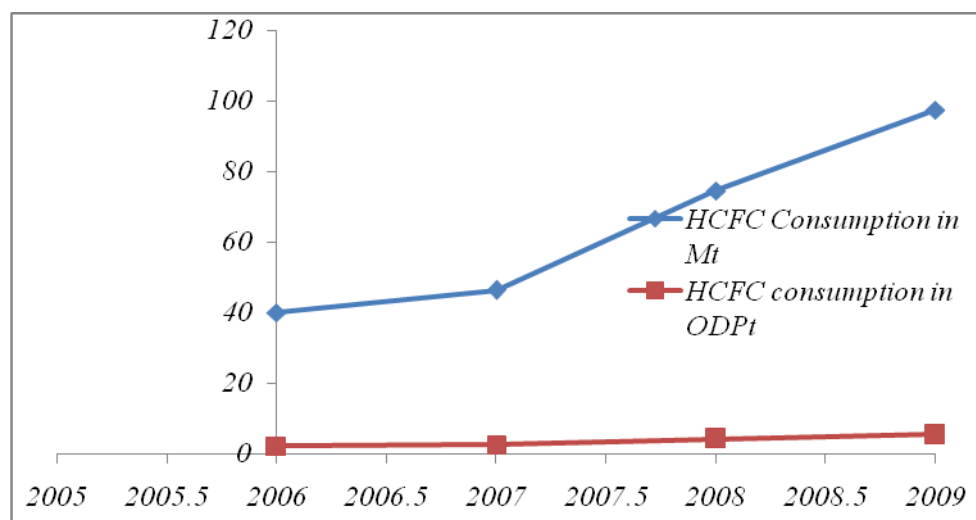


Figure 1: The development of ODP-weighted consumption 2006-2009, (Mt and ODPt)

As shown from figure 1, HCFCs consumption has increased to 40t in 2006; to 46,34 t in 2007; 74,5 t in 2008 and 97,37 t in 2009.

c. HCFC distribution sectors

The main importers are at the same time the leading distributors of HCFCs. The following three chemicals constitute the largest amount: HCFC-22, HCFC-141b and HCFC-142b. 99% of HCFC refrigerants is used in these sectors, while it is used only 1% of the following chemicals: **a.** azeotropic mixtures R402B (HFC-125, 38%, HC-290, 2% HCFC-22, 60%), R402A (HFC-125, 60%, HC-290, 2% HCFC-22, 38%); R406A (HCFC-22, 55%, HC-600a, 4%; HCFC-142b, 41%) and R 409A (HCFC-22, 60%, HCFC-124, 25%; HCFC-142b, 15%) and **b.** azeotropic mixtures R502 (HCFC-22, 49%, CFC-115, 51%).

There is a strong focus on development of solutions with low Total Equivalent Warming Impact (TEWI) which include the Global Warming Potential (GWP) of the refrigerant as well as the indirect effect caused by energy consumption of the system. The challenge is to ensure that energy efficiency and cost is acceptable on a system level when necessary precautions for safety and design have been taken into consideration.

The main sectors of HCFCs use are: domestic refrigerators, industrial refrigerators, commercial refrigerators, refrigerating machines, air conditioners and refrigerators service sector. Table 2 contains data on HCFCs consumption according to the field of use.

Table2: Albanian HCFC consumption 2009, based on information from importers and producers, tonnes.

Application area	Number HCFCs units based in operation	Annual HCFCs consumption, year 2009 M/tones	Annual HCFCs consumption, year 2009 (%)
Room a/c	328,157	52	53
Mobile AC units- Refrigerated and/or cooled transportation equipment: Busses, Trains, Trucks,	74,213	22	22.6
Domestic & light commercial refrigeration	5,723	13.3	13.65
Commercial and industrial refrigeration systems	3,824	10.07	10.75
TOTAL	411,917	97.37	100

Importing of ozone depleting substances (HCFCs) is allowed only on the basis of annual quotas which show in table.3.

Table 3: The annual import quotas (including mixture that contain HCFCs) during the years 2010-2040 in Mt / year

<i>Year</i>	<i>HCFC Import Quantity Mt / vit</i>	<i>HCFCs reduced import quantity Mt /vit</i>
2010	120	0
2015	108	12
2016	100	8
2017	95	5
2018	90	5
2019	85	5
2020	78	7
2021	70	8
2022	65	5
2023	60	5
2024	50	10
2025	39	11
2040	29	10

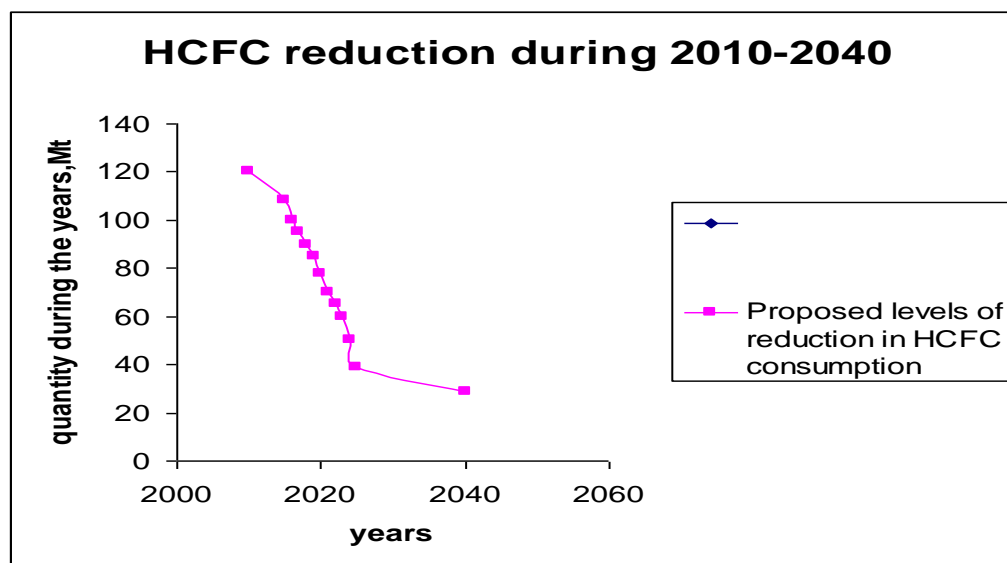


Figure 2: HCFC reduction during the period of time 2010-2040

The HCFCs import plan includes pure HCFC (R 22) and HCFCs blend that having R 22. Under this plan:

During the years 2010-2013 will be the same quotas for HCFCs imported. In the year 2014 will be reduced 5% of quantity of HCFCs imported to compare 2013. In the year 2015 will be reduced 10% of quantity of HCFCs imported to compare 2013.

The year 2014 is the starting point for aggregate reduction in HCFCs reduction. In the year 2020 will be 35% reduction of HCFCs consumption to compare with 2010 that is estimated HCFCs

baseline for comparison. During the period 2020 – 2030 will be 0.5% reduction of HCFCs consumption for servicing and 67.5% reduction by 2025.

Phase-out by 2040, while allowing an annual average of 2.5% for servicing during the period 2030 – 2040. The results of the HCFCs reduction until in the year 2030 are summarized in table 4.

Table 4: HCFCs reduction until in the year 2030

	Stage	Period of time, years	HCFCs reduction, in Mt
1	First stage	2010-2015	19
2	Second stage	2016-2030	69
3	Total	2010-2030	88

Conclusions

1. The study represents a valuable contribution on the environmental policy in Albania.
2. This study fulfils the international obligations to provide information within Albanian zone (territory) and partly to follow the trend in consumption of ozone depleting substances.
3. This study underscores the vital role Albania plays in managing HCFCs within Albania. The HCFCs monitoring will be revised regularly to reflect international, national, technological and environmental developments relating to HCFCs management.
4. HCFCs have replaced CFCs, which have been phased out in our country since 2008.
5. The use of HCFCs in Albania as in many developing countries will increase in the future. They will widely be used in refrigeration equipment, air conditioning and industrial cooling equipment.
6. HCFCs and the appliances containing them have lower prices and their import is more convenient.
7. In the years 2006-2009, HCFC consumption has increased to 40t in 2006; to 46, 34 t in 2007; 74,5 t in 2008 and 97,37 t in 2009.
8. This study has helped in the preparation of a miniarchive for the uses of ozone-depleting substances (HCFCs), as well as the design of an import plan for HCFCs over the years in Albania.
9. Since Albania is not a HCFC producing or exporting country, HCFCs consumption equals their import.
10. Based on the import of HCFC plan, it is initiated the Design of the National Plan for HCFCs phase-out, which takes in consideration the gradual reduction of HCFCs consumption

References

1. UNEP, UNIDO, NOPIU, *Depleting the Ozone Layer Journal*, 2005, 5-7, 11-15.
2. Çullaj. A. *The Environmental Chemistry*, Tirana 2005, pp 29-39.
3. UNEP/OzL.Pro/ExCom/54/53 *The Compilation of the Program for addition of the Ozone Secretariat*, Doc. 7 March 2008.
4. UNIDO Doc. UNIDO Data Collection Questionnaire for the Preparation of HCFC Phase out Management Plan.
5. Tomas Sander Poulsen, *Ozone-depleting substances and the greenhouse gases HFCs, PFCs and SF6*, Danish consumption and emissions. Doc. Denmark 2006.
6. Decision XIX/6 –Article 5 countries, www.unep.org
7. DECISION of Council of Minister of Albania No. 290, For some changes and additions to the decision No. 453 dated 23.06. 2005 of the Council of Ministers "On the list of devices that use ozone – depleting substances, which stopped to produced to imported, and rules and procedures of replacing the ozone – depleting substances in existing equipments dated 04.25.2010.
8. Mediaj. B *Albanian Environment Legislation*, Tirana 2008. www.moe.gov.al
9. Regulation (EC) of the European Parliament and the Council No 842/ 2006 *On certain fluorinated greenhouse gases*. Doc. 17. 05. 2006



MORPHOLOGICAL COMPOSITION AND CHARACTERISTICS OF MIXED MUNICIPAL WASTE AT LANDFILL RAMIĆI

MORFOLOŠKI SASTAV I KARAKTERISTIKE MIJEŠANOG KOMUNALNOG OTPADA NA DEPONIJU RAMIĆI

Brankica Gegic, Drazenko Bjelic, Dragana Neskovic-Markic, Zeljka Sobot-Pesic,

PublicUtility. „DEP-OT” Regional Landfil „Ramići” Banja Luka, bgegic@dep-ot.com

J. P. „DEP-OT” Regionalna deponija „Ramići” Banja Luka, bgegic@dep-ot.com

Abstract

A problem of waste management has become a global problem that needs to be addressed at the local level, depending on local factors and condition. The contemporary trends in the waste management require certain measures that relate to: waste prevention, waste reuse without processing, segregation of useful components from waste and material and energy utilisation of waste (recycling), and at the end the sanitary disposal of unused waste. In our country, for now, the problem of waste is dealt with landfilling (in the best case by sanitary disposal). This means that we are at the bottom of waste management hierarchy scale. In order to plan waste management system improvement activities and achieve a higher level of waste management, it is necessary to take initial steps to ensure the necessary input data; precisely it is necessary to provide data that would allow the choice of potential variants of the material and energy utilization of waste. One of these activities is to analyze the morphological structure and the basic characteristics of the waste and elemental analysis of individual components from the waste. Such an analysis is performed on mixed municipal waste at landfill Ramići for the period from October to November 2010. This paper shows analysis results with emphasis on particular results.

Key words: waste management, waste composition and characteristics, utilization of waste

Izvod

Problem upravljanja otpadom postao je globalni problem koji je potrebno rješavati na lokalnom nivou, zavisno od lokalnih faktora i uslova. Savremeni trendovi u zbrinjavanju otpada nalažu izvjesne mjere koje se odnose na: prevenciju nastanka otpada, ponovnu upotrebu otpada bez obrade, izdvajanje korisnih komponenti iz otpada i upotrebu u materijalne i energetske svrhe (reciklaža), i na kraju sanitarno odlaganje neiskorištenog otpada. U našoj zemlji, za sada, problem zbrinjavanja otpada rješava se odlaganjem na deponije (u najboljem slučaju sanitarne). To znači da smo na hijerarhijskoj ljestvici upravljanja otpadom na samom dnu. Da bi se isplanirale aktivnosti unapređenja sistema upravljanja otpadom i postigao viši stepen u upravljanju otpadom, potrebno je preduzeti početne korake kojim bi se obezbjedili neophodni ulazni podaci; tačnije potrebno je obezbjediti podatke koji bi omogućili izbor potencijalnih varijanti materijalnog i energetskog iskorištenja otpada. Jedna od tih aktivnosti je analiza morfološkog sastava i osnovnih karakteristika otpada i elementarna analiza pojedinih komponenti iz otpada. Ovakva jedna analiza urađena je za miješani komunalni otpad na deponiji Ramići, u periodu od oktobra do novembra 2010. godine. Rezultati analize predstavljeni su u ovom radu sa osvrtom na pojedinačne rezultate.

Ključne riječi: upravljanje otpadom, sastav i karakteristike otpada, iskorištavanje otpada

Uvod

Deponija u Ramićima je deponija regionalnog karaktera i koristi se za odlaganje komunalnog i neopasnog industrijskog i tehnološkog otpada sličnog komunalnom. Deponijom od jula 2004. godine gazduje J.P."DEP-OT", koje je osnovano od strane grada Banja Luka i 7 susjednih opština regije, s ciljem upravljanja deponijom i realizacije projekta sanacije i proširenja deponije. Do sada je na deponiju odloženo oko 1.800.000 m³ otpada, a procijenjeno je da je fizički kapacitet deponije oko 5.365.000 m³. Za odlaganje otpada ova deponija se koristi više od 30 godina, pa su sadašnje naslage otpada dostigle visinu i do 22 metra [1].

Postojeća deponija zauzima površinu od 29 ha, a projektom sanacije i proširenja planirano je da se obuhvati ukupno 44 ha površine. Dnevne količine otpada koje pristižu na deponiju su preko 300 tona. Broj stanovnika koji učestvuje u generisanju ove količine otpada je oko 326 000. Što znači da se po glavi stanovnika dnevno proizvede oko 0.9 kg otpada. Od maj 2005 kada je postavljena vaga na deponiji pa do danas, odloženo je preko 570 000 tona otpada, od čega preko 80% miješanog komunalnog otpada. Nakon vaganja i kontrole na ulazu, otpad se vozi do radnog platoa gdje se ponovo vrši kontrola vrste otpada, istovar, te razastiranje i sabijanje otpada radnim mašinama, te prekrivka inertnim materijalom (zemljom). Na deponiji još uvijek nema organizovanog izdvajanja korisnih komponenti iz otpada, iako je Projektom sanacije i proširenja planirano reciklžno dvorište na deponiji gdje bi se izdvajale korisne komponente i skladištile do plasmana [1].

Upravljanje otpadom

Osnovni cilj koncepta upravljanja otpadom je smanjivanje količine otpada koji će se trajno odložiti i koji će biti inertan, kako bi što manje ugrožavao okolinu, klimu i zdravlje ljudi. Ovaj se koncept svodi na tri osnovne faze: (i) izbjegavanje nastanka otpada, (ii) vrednovanje (upotreba neizbježnog otpada), koja ima zadatak da iskoristi materijalna i energetska svojstva otpada za proizvodnju sekundarnih sirovina i energije u granicama tehničkih mogućnosti te ekoloških i ekonomskih dobrobiti; (iii) odlaganje (zbrinjavanje) preostalog otpada na uređena kontrolisana odlagališta (sanirana postojeća ili nova) [2].

Zbog niza pratećih okolnosti, počevši od još uvijek potpuno neharmonizovane legislative, neupućenosti relevantnih sudionika vezanih za oblast upravljanja otpadom, kao i neinformisanosti stanovništva, sistem upravljanja otpadom koji se kod nas primjenjuje je samo deponovanje otpada bez nekog tretmana prije odlaganja.

Analiza otpada

Da bi se uradila ozbiljnija studija o mogućnosti materijalnog iskorištenja otpada u vidu izdvojenih korisnih komponenti ili energetskog iskorištenja otpada za dobijanje toplotne i električne energije, neophodno je imati podatke o morfološkom sastavu otpada, osnovnim karakteristikama otpada i elementarnoj analizi pojedinih komponenti iz otpada. Na kvalitet i količinu komunalnog otpada utiče niz faktora: mjesto i izvor njegovog nastanka, gustina naseljenosti, način ishrane stanovnika, vrsta privredne djelatnosti, stepen standarda stanovništva, ekonomski uslovi, godišnje doba, tehnologija prikupljanja, vrste vozila i transport otpada. Sastav otpada određuje mogućnost tretmana otpada: vlažnost i toplotna moć definišu mogućnost insineracije, organski sadržaj mogućnost kompostiranja [3].

Rezultati i diskusija

Rezultati elementarne analize kompozitnog uzorka, analize morfološkog sastava otpada i elementarne analize morfoloških komponenti otpada na deponiji Ramići prikazani su u Tabeli 1., Tabeli 2. i Tabeli 3., a grafički prikaz morfološkog sastava otpada pretstavljen je nas Slici 1.

Tabela1. Elementarna analiza kompozitnog uzorka na deponiji Ramići

Parametar	Mjerna jedinica	Prosječna vrijednost
Toplotna moć	kJ/kg TS	11,004
Sadržaj vlage	%	45.40
Neisparljivi ostatak, TS	%	33.70
Isparljivi ostatak, VS	%	20.90
Pepeo	%	5.74
Ugljik-ukupni	%	38.37
Azot-ukupni	%	1.64
Fosfor-ukupni	%	0.33
Sumpor-ukupni	%	0.21
Hlor-ukupni	%	0.11
Fluor-ukupni	%	<0.01
Vodonik (TS)	%	6.78
Kiseonik (TS)	%	44.20
Natrijum	g/100g	0.67
Magnezijum	g/100g	1.95
Aluminijum	ppm	5.27
Kalijum	ppm	40.08
Kalcijum	g/100g	9.48
Hrom	ppm	4.76
Mangan	ppm	62.57
Željezo	ppm	8.70
Nikl	ppm	4.04
Bakar	ppm	33.63
Cink	ppm	31.81
Arsen	ppm	0.01
Kadmijum	ppm	0.25
Živa	ppm	0.01
Olovo	ppm	3.87

Tabela2. Morfološki sastav otpada na deponiji Ramići

Komponenta otpada	Prosječna vrijednost (%)
Papir i karton	10.81
Metal	4.49
Limenke	2.05
Plastika	7.83
Guma	1.02
Folija	9.44
PET ambalaža	5.06
Organski otpad	34.20
Drvo	4.06
Tekstil	1.28
Staklo	4.92
Građevinski otpad	5.72
Animalni otpad	3.80
Elektronski otpad	0.23
Opasni otpad	0.00
Ostalo (0-30mm)	5.31
Ukupno	100

Slika 1. Grafički prikaz morfološkog sastava otpada na deponiji Ramići

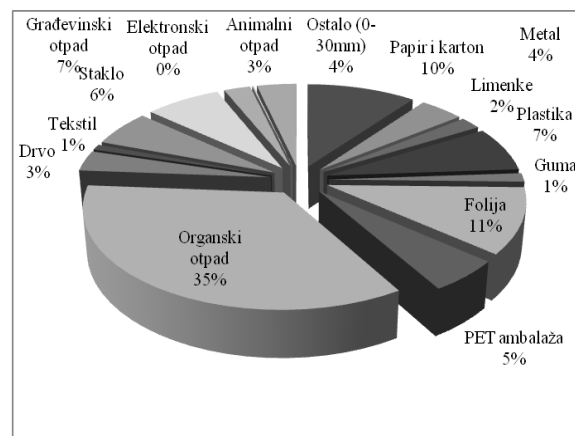


Tabela3. Elementarna analiza morfoloških komponenti otpada na deponiji Ramići

Komponenta otpada	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Pepeo (%)	Topl.moć kJ/kg	TS (%)
Papir i karton								
Pros.j.vrijedn.	36.74	6.35	52.87	0.11	0.12	3.81	11,984.00	52.40
Plastika								
Pros.j.vrijedn.	66.86	11.03	15.27	0.67	0.00	6.17	21,574.00	70.40
Folija								
Pros.j.vrijedn.	53.45	8.87	28.94	0.31	0.04	8.39	18,007.00	66.20
PET ambalaža								
Pros.j.vrijedn.	63.50	9.80	19.40	0.49	0.01	7.07	19,825.00	67.80
Organski otpad								
Pros.j.vrijedn.	42.84	5.22	41.32	4.43	0.30	5.90	10,338.00	34.40
Drvo								
Pros.j.vrijedn.	39.00	7.59	50.73	0.63	0.05	2.00	12,407.00	49.60
Tekstil								
Pros.j.vrijedn.	39.63	4.19	51.40	3.70	0.01	1.07	12,219.00	46.00
Animalni otpad								
Pros.j.vrijedn.	42.69	5.66	42.22	2.62	0.30	6.51	12,043.00	29.70
Ostalo								
Pros.j.vrijedn.	37.55	4.98	53.28	0.91	0.18	3.11	11,027.00	42.70

Morfološki sastav otpada je maseni udio pojedinih frakcija u karakterističnom uzorku komunalnog otpada. Uobičajeni izvori proizvodnje komunalnog otpada na području Grada Banja Luka su domaćinstva, komercijalni izvori (restorani, trgovine, kancelarije, autoservisi, ambulante, hoteli, proizvodni pogoni itd.) te javne površine (ulice, parkovi i dr.)[4].

Analiza morfološkog sastava otpada urađena je na lokaciji deponije Ramići, uzorci otpada su uzimani u dvije kampanje od po pet dana uzastopno. Komponente koje su analizirane su: papir i karton, organski otpad, PET ambalaža, plastika, folija, metal, limenke, guma, koža, drvo, staklo, tekstil, građevinski otpad, animalni otpad, elektronski otpad, opasni otpad i ostalo.

Analizom morfološkog sastava otpada dovezenog na deponiju, 34% od ukupnog miješanog komunalnog otpada predstavlja organski otpad. Preračunato po glavi stanovnika na godišnjem nivou dobijamo generisanu količinu ovog otpada preko 72 kg/st/god. Papir i karton su također bitno zastupljeni u ukupnoj masi otpada sa iznosom od 10.81%, ali sa prilično nižim procentom u odnosu na evropski prosjek od 29% [5]. Plastika sa PET ambalažom i folijom učestvuje sa preko 22% u ukupnoj masi miješanog komunalnog otpada, metal sa manje od 5% dok je limenki 2% u ukupnoj masi.

Za kompozitni uzorak urađena je kompletna analiza karakteristika otpada koja je obuhvatila sledeće parametre: toplotna moć, sadržaj vlage, sadržaj pepela, isparljivi ostatak, neisparljivi ostatak kao i sadržaj pojedinih elemenata i metala.

Analizom toplotne moći na kompozitnom uzorku dobijena je vrijednost od 11,004 kJ/kg. Iz iskustva, sa ovom vrijednosti toplotne moći moguće je iz 1 tone komunalnog otpada dobiti nešto više od 1 MW električne energije [6].

Elementarna analiza za izdvojene komponente: papir i karton, plastika, folija, PET ambalaža, organski otpad, drvo, tekstil i animalni otpad, obuhvatila je analizu sadržaja ugljenika, sumpora, kiseonika, azota, pepela, neisparljivog ostatka i toplotne moći. Ovi podaci se mogu iskoristiti za slučaj korištenja otpada kao goriva (RDF), pri čemu je bitno da je udio organske frakcije što manji u odnosu na komponente sa većom toplotnom moći, u prvom redu plastike, PET-a, papira i kartona.

Zaključak

Ključno za svaki postupak upravljanja otpadom je višegodišnje provođenje detaljne analize otpada. Dobiveni i obrađeni rezultati pružaju mogućnost izbora metoda i opreme za predtretman ili obradu otpada. Ekološki prihvatljivo upravljanje otpadom ne mora uvijek zahtijevati visoke i skupe tehnologije da bi se moglo efikasno primjeniti i biti održivo. Analizom otpada na deponiji Ramići realno je da bi se iz njega mogle izdvojiti značajne količine korisnih komponenti, koje bi mogle da se koriste kao sekundarne sirovine; dok značajan udio organskog otpada u ukupnoj količini otpada pruža mogućnost proizvodnje komposta, kao i mogućnost da se uz sanitarno odlaganje otpada, iz deponijskog gasa dobija toplotna i/ili električna energija.

Literatura

- [1] Glavni projekat sanacije i proširenja deponije u Ramićima - Dosije 1 i 2, Konzorcijum GWCC- Dvokut- Hidrotehnika, Beč/Banja Luka, 2007
- [2] Direktiva 757442/EEC o otpadu i Direktiva 99/31/EEC o deponijama otpada
- [3] H.Stevanović Čarapina, *Infrastruktura za preradu otpada*, Urban Institut, 2007, pp 5-10
- [4] Lokalni ekološki akcioni plan Grada Banja Luka (LEAP), Banja Luka, 2009
- [5] www.iswa.org
- [6] Energy from Waste: A good practice guide CIWM, November 2003



ECOLOGY IN HOT DIP GALVANIZING PROCESS

PhD Zdravko Božičković, assistant professor¹, PhD Ranko Božičković, associate professor²,
Đorđe Mitrović, BSc Techn.³

EKOLOGIJA U PROCESU TOPLOG POCINČAVANJA

Dr Zdravko Božičković, doc¹, Dr Ranko Božičković, van. prof², Đorđe Mitrović, dipl. inž. teh.³

¹University of East Sarajevo, Faculty of Transport

²University of East Sarajevo, Faculty of Transport, Doboj

³DALEKOVOD - TKS - Factory for transmission line columns and structures, Doboj

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Saobraćajni fakultet, Doboj

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Saobraćajni fakultet, Doboj

³DALEKOVOD - TKS - Tvornica konstrukcija i stubova, Doboj

zdravko.bozickovic@gmail.com; rankob@teol.net; djordje.mitrovic@dalekovod.hr;

Abstract

In this paper there are presented researches into up-to-date hot dip galvanizing technologies for the reduction of pollutants in water and air. Furthermore, the technology is based on the prevention of environmental pollution in a completely closed cycle which provides the reduction of total production costs.

The waste water treatment and the storage of different waste types from the hot dip galvanizing process are replaced with the treatment of exhausted solution by technological process phases in special devices. The classification of waste which arises in the hot dip galvanizing process has been done and the criteria for its reduction have been given. The waste water treatment has been eliminated and it has been optimized the waste amount through devices for the treatment of exhausted degreasing solution, the treatment of exhausted fluxing solution, the acid vapor treatment and devices for the treatment of flue gasses (white gasses and gasses produced in the heating process of galvanizing furnace).

Key words: hot dip galvanizing, classification of waste, hazardous waste, storage of waste, ecology.

Izvod

U radu su prezentovana istraživanja u savremenim tehnologijama toplog pocinčavanja za smanjenje polutanata u vodi i vazduhu. Pored toga, tehnologija se bazira na sprečavanju zagađenja okoline u potpuno zatvorenom ciklusu koji obezbjeđuje smanjenje ukupnih troškova proizvodnje.

Obrada otpadnih voda i zbrinjavanje raznih vrsta otpada iz procesa vrućeg pocinčavanja zamijenjena je obradom istrošenog rastvora po fazama tehnološkog procesa u specijalnim uređajima. Izvršena je kategorizacija otpada koji nastaje u procesu toplog pocinčavanja i date su mjere za njegovo smanjenje. Eliminirana je obrada otpadnih voda i optimirana je količina otpada kroz uređaje za: obradu istrošenog rastvora za odmašćivanje, obradu istrošenog rastvora za fluksovanje, obradu kisele pare i uređaje za obradu dimnih plinova (bijeli dim i plinovi nastali u procesu zagrijavanja peći za pocinčavanje).

Ključne riječi: toplo pocinčavanje, kategorizacija otpada, opasni otpad, zbrinjavanje otpada, ekologija.

1.0 UVOD

Zaštita životne sredine podrazumijeva skup različitih postupaka i mjera koji sprečavaju ugrožavanje životne sredine s ciljem očuvanja biološke ravnoteže. Ekološka odbrana je multidisciplinarna i treba da predstavlja trajnu obavezu svih članova društva. Njena multidisciplinarnost proističe iz činjenice što zdravlje, životna sredina i socijalni uslovi predstavljaju kompleks oblasti i problema koji su u stalnoj interakciji. Stoga svaki poremećaj stanja životne sredine dovodi do ekoloških poremećaja i poremećaja socijalnih odnosa, koji su međusobno povezani i uslovljeni.

U raznim industrijskim i drugim granama različiti proizvodni procesi su praćeni i nastajanjem manje ili veće količine otpada, koji se sa mjesta nastanka mora uklanjati na regulisan način. To je veoma važno zbog toga što se otpadni materijal može iskoristiti u mnogim slučajevima poslije odgovarajuće pripreme. Riječ je, dakle o SEKUNDARNIM SIROVINAMA. Ako se iz tehničkih, ekonomskih i drugih razloga ne može ponovo koristiti, otpadni materijal se prepušta biosferi, koja ga mijenja. Zakonski uslov za to je da ne smateraju štetne posljedice u prirodnoj životnoj sredini. U tom kontekstu, nagomilavanje otpada predstavlja jedan od krupnih problema naše civilizacije sa komunalnog, ekološkog, sanitarnoepidemiološkog, tehnološkog, urbanističkog, građevinskog, hidrološkog i energetskog aspekta.

Upravljanje otpadom podrazumijeva: nastanak, prikupljanje, skladištenje, transport, tretman, reciklažu i odlaganje otpada. Upravljanje otpadom vrši se na način kojim se obezbjeđuje najmanji rizik po ugrožavanje života i zdravlja ljudi i životne sredine, kontrolom i mjerama smanjenja [1]:

- zagađenja voda, vazduha i zemljišta,
- opasnosti po biljni i životinjski svijet,
- opasnosti od nastajanja udesa, eksplozija ili požara,
- negativnih uticaja na predjele, prirodna dobra posebnih vrijednosti,
- nivoa, buke i neprijatnih mirisa.

Sve intenzivnije povećanje broja stanovnika i urbanizacija naselja ima za posljedicu povećanih količinu otpada koji se uklanja na način koji ne zadovoljava uslove zaštite i očuvanja životne sredine. Balkanske zemlje, uključujući i one u procesu tranzicije, kao svoj strateški cilj proklamovale su priključivanje Evropskoj Uniji. To znači da moraju da rade na promjenama i prilagođavanju svojih zakonskih akata važećih u Evropskoj uniji.

Vruće pocinčavanje do sada se pokazalo kao najefikasnija i ekološki najprihvatljivija zaštita čelika u svijetu kako s tehnološkog tako i s ekonomskog stanovišta. Područje primjene vruće pocinčanih proizvoda je široko pa se stoga koriste za čelično-rešetkaste konstrukcije, armature za betoniranje, rasvjetni stubovi, elektroprivreda, oprema za puteve, pomorska oprema, željeznica, rezervoari za razne namjene, za poljoprivredne konstrukcije te gotovo svi čelični proizvodi. Prednosti vrućeg pocinčavanja su:

- dugoročna zaštita bez troškova održavanja,
- trajnost 30 – 70 godina u blažoj atmosferi, odnosno 20 – 40 godina u pomorskim uslovima,
- mogućnost zaštite najsloženijih i nedostupnih područja konstrukcije,
- mogućnost jednostavne provjere kvaliteta i stanja nanosa tokom i nakon procesa pocinčavanja
- procesom vrućeg pocinčavanja vršimo tri oblika zaštite: izolaciona, katodna i mehanička.

Metoda vrućeg pocinčavanja koristi se za zaštitu čelika od korozije već 150 godina s tendencijom porasta. Razlog raširenosti primjene ove metode je u njenoj jednostavnosti i u činjenici da pomaže zaštitu životne sredine jer pridonosi očuvanju resursa od oštećenja prouzrokovanih korozijom, te činjenici da osigurava maksimalnu zaštitu preko jednolike, čvrste prevlake koja je vezana za podlogu izuzetno čvrstim metalnim vezama. Zahvaljujući stručnjacima koji su uložili veliki trud u naučna istraživanja svih aspekata procesa pocinčavanja, danas imamo mogućnost primjene visokosofisticirane tehnologije. Ova "environmental friendly" tehnologija ne znači veće troškove i manji profit. Naprotiv, poštujući načela zaštite životne sredine postiže se bolji kvalitet proizvoda, sigurnija radna sredina, niži troškovi, te veća profitabilnost proizvodnje.

2.0. TEHNOLOŠKI POSTUPAK VRUĆEG POCINČAVANJA

Tehnološki proces vrućeg pocinčavanja može se podijeliti na dva značajna dijela:

1. proces vrućeg pocinčavanja sa hemijskom predobradom,
2. regeneraciju tečnosti i zbrinjavanje nastalog otpada iz procesa,

Savremeni pogoni za toplo pocinčavanje imaju ugrađeno automatsko vođenje procesa.

2.1. PROCES VRUĆEG POCINČAVANJA SA HEMIJSKOM PREDOBRADOM

Pocinkaona je proizvodni pogon u kojem se vrši pocinčavanje čelične konstrukcije i usluge pocinčavanja. Proces pocinčavanja obavlja se sljedećim tehnološkim operacijama [2]:

- odmaščivanje,
- dekapiranje,
- ispiranje,
- fluksovanje,
- sušenje,
- cinčanje,
- hlađenje,
- pasivizacija (na zahtjev kupca),
- ispiranje.

Odmaščivanje se provodi s ciljem uklanjanja masti i/ili ulja s površine metala nastalih u prethodnoj obradi ili korištenjem aditiva tokom valjanja, bušenja ili tokarenja. Za odmaščivanje (skidanje masnoće sa čelične konstrukcije) koristi se kiseli odmaščivač na bazi fosfatne kiseline i površinski aktivnih elemenata (Gim cleaner P). Prednosti korištenja ove vrste odmaščivača su:

- eliminisana je voda za ispiranje poslije odmaščivanja,
- lakša obrada istrošene tečnosti,
- ušteda energije potrebne za zagrijavanje tečnosti (radna temperatura oko 35 °C),
- ušteda u potrošnji kiseline za dekapiranje.

Dekapiranje se provodi u otopini hlorovodonične kiseline koncentracije 16%, s ciljem uklanjanja oksida željeza s površine metala koji će se pocinčavati. Kvalitet procesa dekapiranja određuje kvalitet prevlake cinka (prianjanje, trajnost, strukturu). Radna temperatura tečnosti za dekapiranje je oko 22°C. U procesu nastaju željezni hloridi, koji u malim koncentracijama djeluju kao katalizator reakcije, međutim, porastom koncentracije djeluju kao inhibitor reakcije. Tokom procesa dekapiranja smanjuje se koncentracija tečnosti hlorovodonične kiseline pa je potrebno povećavati radnu temperaturu da bi se postigao isti efekat tečnosti. Kada je koncentracija željeza iznad 14%, tečnost se smatra istrošenom i postaje otpad.

Ispiranjem se sprečava kontaminacija tečnosti za fluksovanje sa ionima željeza. Zato je potrebno izvršiti ispiranje proizvoda u vodi. Voda iz procesa ispiranja stalno kruži u procesu i

služi za pripremu potrebnih tečnosti za dekapiranje. Dakle, cilj ove operacije je da se sa konstrukcije uklone ostaci kiseline i da se ona pripremi za narednu operaciju.

Fluksovanje je krajnja faza procesa hemijske obrade čelične površine prije postupka vrućeg pocinčavanja. Ovom fazom se sprečava ponovna oksidacija željeza na putu do uranjanja elemenata u rastopljeni cink. U tu svrhu koristi se tečnost dvosoli cinkamonij hlorida. Fluks je dvojna so $\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{NH}_4\text{Cl}$, rastvor se ne zagrijava, a omogućava kvalitetnije vezanje cinka za osnovnu konstrukciju u narednoj tehnološkoj operaciji.

Sušenje hemijski pripremljenog materijala provodi se s ciljem uklanjanja vlage s metala da bi se spriječilo prskanje i eksplozija tečnog cinka, skratilo vrijeme uranjanja materijala u rastop, te smanjio utrošak cinka i nastajanje pepela cinka.

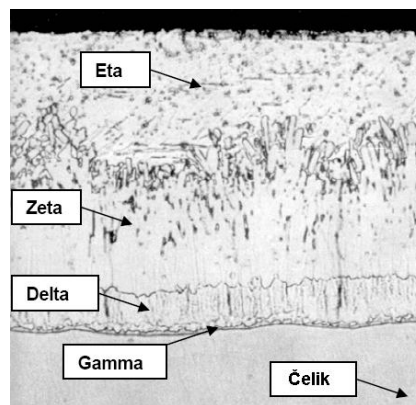
Cinčanje je proces koji se vrši uranjanjem metalnih pripremljenih komada na pristrojima uz pomoć mostnih kranova i veda za cinčanje. Prevlaka cinka nastala procesom vrućeg pocinčavanja predstavlja elektrohemijsku zaštitu metala od korozije. Uranjanjem materijala u tečni cink, obično na temperaturi oko 450°C , dolazi do reakcije željeza i cinka i nastaje prevlaka koja se sastoji od više slojeva:

1. gama faza (75 % Zn i 25 % Fe) na samoj površini željeza / čelika,
2. delta faza (90 % Zn i 10 % Fe),
3. zeta faza (94 % Zn i 6% Fe),
4. eta faza (100 % Zn).

Ukupna debljina prevlake i relativne debljine svakog sloja u njoj zavise od: temperature cinka, hemijskog sastava čelika, hemijskog sastava cinka i hemijskog sastava tečnog cinka.

Krivulja odnosa debljine prevlake cinka i vremena uranjanja / pocinčavanja paraboličnog je oblika. Na početku je reakcija izuzetno brza i veći dio prevlake nastaje tokom tog perioda.

Reakcija se zatim usporava, a debljina prevlake mnogo ne raste, čak i ako je materijal izuzetno dugo uronjen u rastop. Uobičajeno vrijeme uranjanja je oko četiri - pet minuta, ali može biti i duže u slučaju teških predmeta koji imaju veću termalnu inerciju ili gdje je potrebno prodiranje rastopa u unutrašnje prostore. Poprečni presjek pocinčanog elementa prikazan je na slici 1.1 [4].



Slika 1.1. Poprečni presjek pocinčanog elementa

Hlađenje pocinčanog materijala u vodi ima za cilj zaustavljanje reakcije cinka i željeza i nastajanje sjajne prevlake. Voda se djelimično isparava tokom procesa hlađenja, a djelomično se koristi za pripremu tečnosti hlorovodonične kiseline za skidanje cinka. U slučaju složenih dijelova konstrukcije primjenjuje se hlađenje vazduhom kako bi se izbjegla deformacija konstrukcije.

Pasivizacija je proces uranjanja pocinčane metalne konstrukcije u rastvor za pasivizaciju ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) s ciljem formiranja zaštitne prevlake koja sprečava smatiranje bijele

korozije. Koristi se isključivo radi sprečavanja pojave bijele rde. Bijela korozija nastaje skladištenjem pocinčanog proizvoda na kiši i vlazi. Proces pasivizacije nije standardni proces pogona vrućeg pocinčavanja, a radi se ukoliko to zahtijeva kupac.

Ispiranje pasivizirane konstrukcije vrši se s ciljem uklanjanja viška bihromata koji ostane na konstrukciji u postupku pasivizacije.

2.2. GLAVNE I SEKUNDARNE SIROVINE U PROCESU TOPLOG POCINČAVANJA

Tabela 1.1: Glavne i sekundarne sirovine procesa toplog pocinčavanja [2]

Red. br.	Glavne i sekundarne sirovine	Karakteristike s naglaskom opasnih elemenata	Operacija
1.	Cink u bloku	Blokovi cinka 99,995% cink + 0,005% primjese	Cinčanje
2.	Olovo u bloku	Blokovi olova 99,985% olovo + 0,015% primjese	
3.	Aluminij u bloku	Aluminij u bloku 99,7% aluminij+ max. 0,3%Fei max. 0,2% Si	
4.	Cink legura ZNAL 10	Blokovi Cink 90% aluminij 10%	
5.	Gim clean P	Odmašćivač 15- 40 % fosforna kielina; C, R34	Proces odmašćivanja
6.	Gim rea	Demulgator, 20% butilgikoleter; Xn, R20/21/22, R36/38	
7.	Hlorovodična	kiselina 33% HCl; T,C, R34,37	Proces dekapiranja
8.	Gim inhibit C	Aditiv, 20% metenamin; Xn, R11,R42/43	
9.	Gim no vapor	Aditiv, 5-10% viskozni etoksilirani alkohol; Xn, R36/38	
10.	Gim inhibit strip	Aditiv, 20% metenamin; Xn, R36/38, R43	Proces skidanje cinka
11.	Tego flux D 1100	Dvosol: 41-45% amonijev hlorid + 53-57% cinkov hlorid; C,N, R:22,34,50/53	Proces fluksovanja
12.	Gim flu fast	Aditiv, 20- 40% etoksi etanol; Xn, R10,R36	
13.	Amonijev hidroksid	25% NH4OH; C,N,R34,R50	
14.	Vodik peroksid	20-35% H2O2; Xn, R20,R37/38,R41	
15.	Gim pass V3	25% butoksietanol; Xn,R20/21/22,R36/38	Pasivizacija
16.	SurTec 541V	Alkalna so karboksilne kiseline 1-3% Natrijev nitrat 5-10% Hromov trihlorid 3-7% C R22, R34	
17.	Natrijev hidroksid	30% NaOH; C, R35	Demineralizacija vode

3.0. REGENERACIJA TEČNOSTI I ZBRINJAVANJE NASTALOG OTPADA IZ PROCESA

Osnovne tehnološke operacije su projektovane prema preporukama Evropske komisije kroz IPPC direktivu (direktiva o integralnom sprečavanju i kontroli zagađenja), BREF dokumentima u obojenoj metalurgiji, kao i najbolja dostupna tehnika i tehnološko rješenje u procesu toplog pocinčavanja. Osnovna zagađenja koja se javljaju kao rezultat odvijanja procesa toplog pocinčavanja su: produkcija otpadnih voda, emisija otpadnih gasova i produkcija čvrstog otpada. Potreba za regeneracijom (obradom) tečnosti proizašla je iz dva vrlo značajna aspekta: tehnološkog i ekološkog.

Zakon o zaštiti životne sredine, Zakon o zaštiti vazduha, Zakon o zaštiti voda, Zakon o upravljanju otpadom i Zakon o zaštiti prirode propisani su u „Službenom glasniku Republike Srpske“ broj 53/02, dok su Pravilnik o kategorijama otpada sa katalogom, Pravilnik o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha, Pravilnik o monitoringu kvaliteta vazduha dati u „Službenom glasniku Republike Srpske“ broj 39/05. Pravilnikom o uslovima ispuštanja otpadnih voda u površinske tokove („Sl. glasnik RS“, br. 44/01) date su vrijednosti parametara u otpadnim vodama. U skladu sa zakonom, utvrđeni su glavni indikativni elementi za pogone pocinčavanja koji su bitni za određivanje graničnih vrijednosti emisija, a to su:

- za vazduh:
 - azotni oksidi i ostali azotni spojevi,
 - ugljenični monoksid,
 - metali i njihovi spojevi,
 - praškaste materije,
 - hlor i njegovi spojevi;
- za vode:
 - metali i njihovi spojevi,
 - elementi koji negativno utiču na ravnotežu kiseonika (mjere se pomoću BPK5 i KPK).

3.1. VRSTE I KATEGORIZACIJA OTPADA U PROCESU TOPLOG POCINČAVANJA

U procesu toplog pocinčavanja potrebno je koristiti najbolju raspoloživu tehniku za zbrinjavanje otpadnih gasova i voda. U procesu nastaje otpad koji je svrstan u odgovarajuće kategorije (tabela 2.1):

Tabela 2.1: Kategorizacija otpada procesa toplog pocinčavanja [7]

Neopasni otpad	Kategorija – šifra otpada
1. Tvrdi cink	11 05 01
2. Cink pepeo	11 05 02
3. Metalni otpad	12 01 01
Opasni otpad	Kategorija – šifra otpada
1. Kisele tečnosti za nagrizanje	11 01 05*
2. Otpadni filter-kolač sa regeneracije fluksa, dekapiranja i iz procesa odmašćivanja	11 01 09*
3. Emulzija iz odmašćivača	11 01 13*
4. Prah iz filterskih setova	11 05 03*
5. Muljevi iz odvajanja ulje/voda	13 05 02*
6. Zauljena voda iz odvajanja ulje/voda	13 05 07*

Otpad se dobija u svim fazama toplog pocinčavanja. Tabela 2.2 daje pregled otpada po fazama procesa i uređaje za prečišćavanje [3]:

Tabela 2.2: Mjesto zagađenja i uređaji za prečišćavanje

Operacija	Uređaj	Otpad
Odmašćivanje	Uređaj za obradu odmašćivača	Uljna emulzija - 11 01 13*
	-	Fosfatni mulj - 11 01 09*
Dekapiranje	Uređaj za pročišćavanje kiselih para /skruber	Istrošena HCl - 11 01 05*
Postupak skidanja cinka	Uređaj za pročišćavanje kiselih para/skruber	Istrošena HCl - 11 01 05*
Ispiranje	-	-
Fluksovanje	Uređaj za obradu fluksa	Praškaste materije Fe(OH) ₃ 11 01 09*
Pocinčavanje	-	Cink pepeo 11 05 02*
	-	Tvrđi cink 11 05 01*
	Uređaj za pročišćavanje bijelih dimnih plinova sa vrećastim filterima	Prah iz filterskih setova 11 05 03*
Sušenje	Ispust zagrijavanja kade za cinčanje, zagrijavanje sušnice – izgaranje za potrebe procesne tehnologije	NO _x
Pasivizacija	-	Eluati i muljevi iz membranskih sistema ili ionskih izmjenivača 11 01 15 *, Vodene tekućine za ispiranje 11 01 11*.

3.1.1 Fizikalne i hemijske karakteristike opasnog otpada iz procesa toplog pocinčavanja i njegovo zbrinjavanje

1. Kisele tečnosti za nagrizanja (šifra 11 01 05*)
Tamno zelena tekućina pH < 1, elektrovodljivost 121600 μS/cm, cijanidi < 0,02mg/kg, nitriti < 0,05 mg/kg, hromati Cr⁺⁶ <0,05 mg/kg, suva materija 18.23%. Zbrinjavanje se vrši u inostranstvu.
2. Otpadni filter-kolač sa regeneracije fluksa, dekapiranja i iz procesa odmašćivanja (šifra 11 01 09*)
Crvenosmeđi talog pH 4,9, elektrovodljivost 19530 μS/cm, cijanidi < 0,02 mg/kg, Nitriti <0,05 mg/kg, kromati Cr+6 < 0,05 mg/kg, suva materija 63,20%. Zbrinjavanje se vrši u inostranstvu.
3. Emulzija iz odmašćivača (šifra 11 01 13*)
Žutosmeđa tekućina, toplotna vrijednost 6791,11 kJ/kg, sadržaj vode - 71,56%, ukupni hlor (halogenirani) 1,211%, pepeo 3,47%, sadržaj sumpora 0,087%. Zbrinjavanje se vrši u inostranstvu.
4. Prah iz filterskih setova (šifra 11 05 03*)
Bijeli prah, pH 12,43, elektrovodljivost 8170 μS/cm, cijanidi < 0,02 mg/kg, nitriti 8,5 mg/kg hromati Cr⁺⁶ <0,05 mg/kg, suva materija 98.83%. Zbrinjavanje se vrši u inostranstvu.
5. Muljevi iz odvajanja ulje/voda (šifra 13 05 02*)
Crni mulj: sadržaj vode 99,45%, ukupni hlor (halogenirani) 0,027%, pepeo 0,35%, sadržaj sumpora 0,018%. Zbrinjavanje vrše domaće institucije ovlaštene za zbrinjavanje otpada.
6. Zauljena voda iz odvajanja ulje/voda (šifra 13 05 07*)

Prozirna tekućina, sadržaj vode 99,85%, Ukupni hlor (halogenirani) 0,186%, pepeo 0,14%, Sadržaj sumpora 0,017%. Zbrinjavanje vrše domaće institucije ovlaštene za zbrinjavanje otpada.

Tečnost za pasivizaciju se priprema sa dejoniziranom vodom, pa se ona koristi u procesu. Iz procesa pasivizacije nema otpadnih tehnoloških voda, nego se nastala otpadna voda iz dejonizatora koristi dalje u procesu skidanja cinka. Ukoliko se ukaže potreba za zamjenom tečnosti iz procesa pasivizacije, ona će se zbrinuti kao otpad kod ovlaštenih institucija za zbrinjavanje u inostranstvu.

Tabele 2.3 i 2.4 daju izvor emisije, sažete mjerene podatke štetnih materija, i vrstu štetne materije u vazduhu i vodi [2].

Tabelela 2.3: Popis izvora i mjesta emisija u vazduh

Izvor emisije	Vrsta štetne materije	Način smanjenja emisija	Podaci o emisijama
Peć za pocinčavanje	Spojevi hlora izraženi kao hlorovodik (HCl)	Vrećasti filtri	0 mg/Nm ³
	Čvrsti dijelovi (PM 10)	Vrećasti filtri	0,76 mg/Nm ³
	Cink Zn	Vrećasti filtri	0,032 mg/Nm ³
Ispust hemijske pripreme	Spojevi hlora izraženi kao hlorovodik (HCl)	Praonik plinova	0,8 mg/Nm ³
Ispust zagrijavanja kade za pocinčavanje	Oksidi azota izraženi kao NO ₂ ,	-	21,45 mg/Nm ³
	Ugljen-monoksid (CO),	-	41,65 mg/Nm ³
	Ugljen-dioksid (CO ₂),	-	1594020 kg/god

Tabela 2.4: Popis izvora i mjesta emisija otpadnih voda u system javne odvodnje

Mjesto nastanka otpadnih voda	Srednji period ispuštanja (min/h, h/dan, dan/god.)	Vrsta, količina i karakteristike štetnih materija	
Pogon pocinčavanja	Kontinualno	KPK Cr	32,02 mg/l
		BPKn	8,07 mg/l
		Deterdženti anionski	0,03 mg/l
		Ukupna ulja i masti	0,73 mg/l
		Mineralna ulja	0,07 mg/l
		Hrom	0,0031 mg/l
		Živa	0,001 mg/l
		Nikal	0,0015 mg/l
		Olovo	0,00 mg/l
		Cink	0,1536 mg/l

Zakonom o zaštiti vazduha i Uredbom o graničnim vrijednostima zagađujućih materija ("Službeni glasnik Republike Srpske", broj 53/02) propisani su uslovi utvrđivanja stacionarnog izvora, kao i odgovarajući GVE za svaki mjerni parametar što, uključuje i značajne indikativne materije za ovaj proces koje su navedene u ovoj uredbi. Način upravljanja navedenim aspektima iz tabele reguliše se posebnim procedurama i uputama. Mjerenja u propisanim vremenskim periodima treba da vrše od strane ovlaštene i akreditovane ustanove redovno od dana početka rada pogona pocinčavanja. Analiza i evaluacija dobijenih podataka radi se na godišnjem nivou.

4.0. KORIŠTENJE SAVREMENE TEHNIKE ZA ZBRINJAVANJE I REGENERACIJU OTPADA U PROCESU TOPLOG POCINČAVANJA

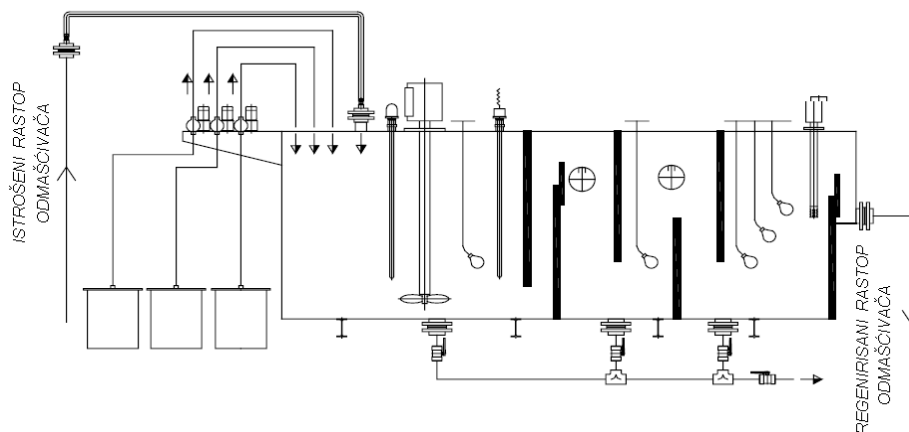
Savremena tehnika za zbrinjavanje i regeneraciju otpada u procesu toplog pocinčavanja predstavljena je kroz sažeti prikaz tehničko-tehnoloških rješenja za smanjenje zagađenja vode i vazduha.

Obrada tečnosti za odmašćivanje

Svrha ove obrade je da se:

- redukuje i kontroliše količina masnoće u kadi,
- smanji količina loše pocinčanog materijala,
- da koncentracija tečnosti u kadi za odmašćivanje bude konstantna,
- smanji prenošenje masnoća u kadu za dekapiranje,
- smanji potrošnju hemikalija.

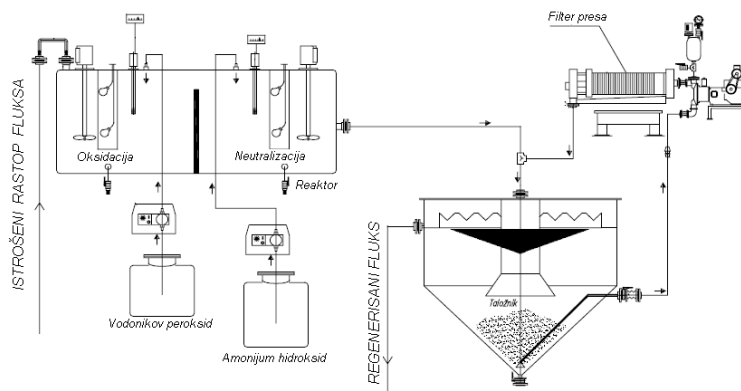
Uređaj za odmašćivanje sastoji se od stanice za prepumpavanje tečnosti, reakcione posude, sistema za doziranje aditiva, taložnika i posude za prihvatanje izdvojene emulzije.



Slika 3.1: Savremeni uređaj za obradu istrošene tečnosti za odmašćivanje [1]

Obrada tečnosti za fluksovanje

Otopinu za fluksovanje najviše ošteti željezo u obliku željezo-hlorida što utiče na kvalitet pocinčanog proizvoda, povećava potrošnju tečnog cinka, debljinu prevlake, te pospješuje smanjenje nastajanja tvrdog cinka na dnu kade za pocinčavanje. Obradom tečnosti za fluksovanje prvenstveno se uklanja željezo te na taj način osigurava: smanjenje ukupne potrošnje cinka, smanjenje količine tvrdog cinka, ujednačen kvalitet gotovog proizvoda i obezbjeđuje konstantnu koncentraciju tečnosti u kadi.

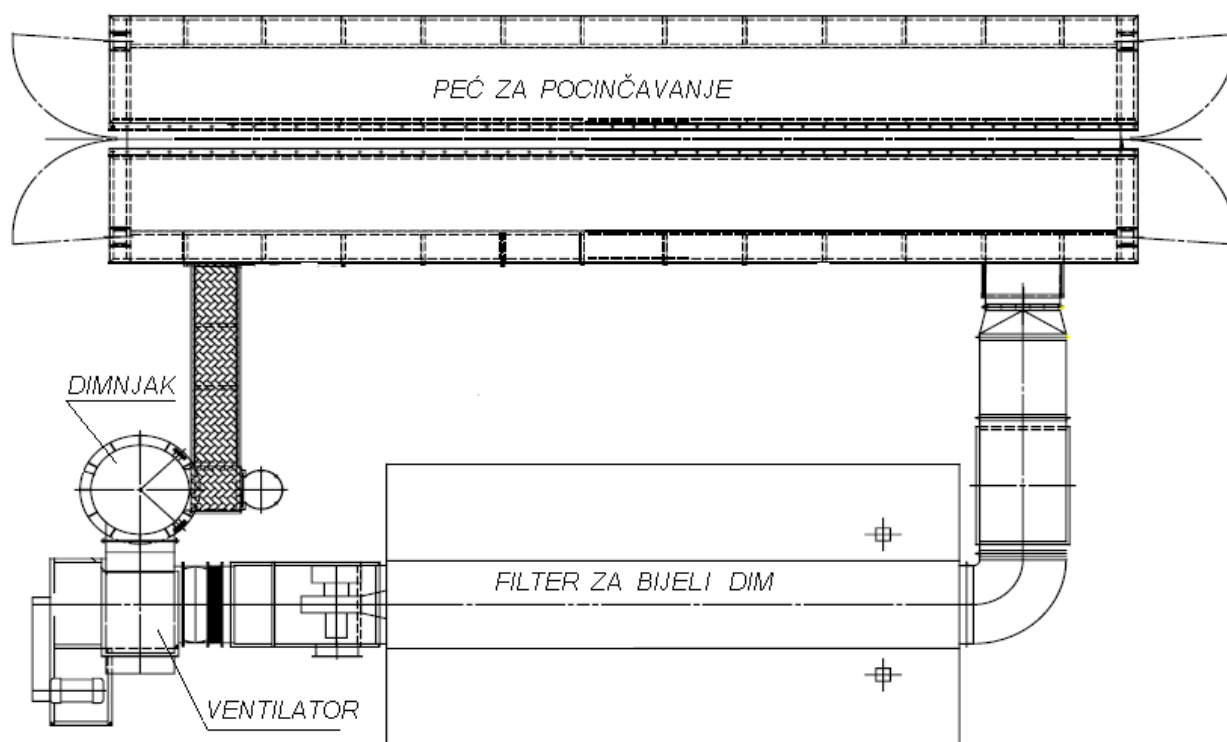


Slika 3.2: Uređaj za obradu istrošene tečnosti za fluksovanje [1]

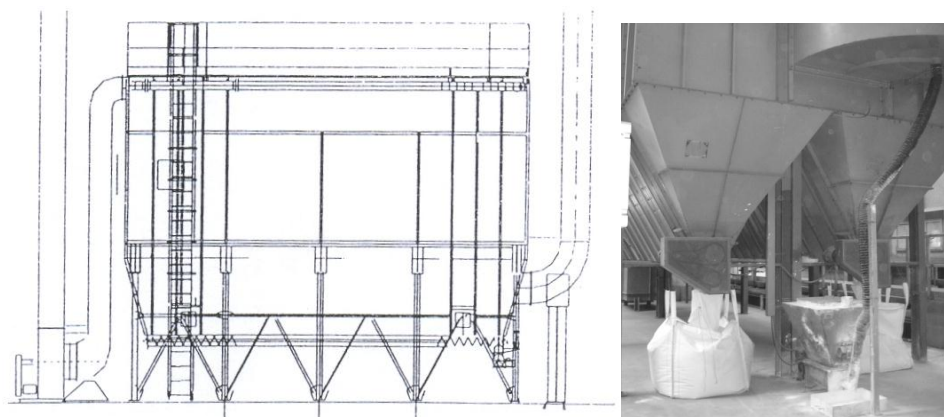
Obrada dimnih plinova

Uranjanjem elemenata u tečni cink nastaju bijele pare koje sadrže 95 % težine u obliku praha: cink-hlorid (ZnCl_2), cink-oksidi (ZnO), amonij-hlorid (NH_4Cl) i 5 % težine u obliku plina: hlorovodonična kiselina (HCl), amonijak NH_3 .

Komponente koje se ispuštaju u atmosferu moraju biti u skladu sa važećim zakonima i propisima. Da bi se spriječilo zagađenje vazduha i smanjile emisije štetnih plinova u vazduh, prostor iznad peći za pocinčavanje je zatvoren, u obliku kabine koja se drži pod pritiskom, pomoću sistema usisavanja s velikim naponom. Dimna prašina (bijela para) filtrira se pomoću suvih filtera. Zagađeni plin iz kabine i odsisne nape ulazi u kućište filtera koje je pomoću glavne ploče podijeljeno u dvije komore (sirovi plin i čisti plin). Plin se usisava izvana kroz filter-vrećicu. Dijelovi prašine se zadržavaju na površini filtera, dok pročišćeni plin prodire u unutrašnjost vrećice i napušta kućište filtera. Prašina se podiže s površine filter-vrećice pomoću mlazova komprimiranog vazduha i ispušta u lijevak za ispuštanje prašine. Slike 3.3 i 3.4 daju šematski prikaz peći za pocinčavanje i uređaja za obradu bijelih dimova [3].



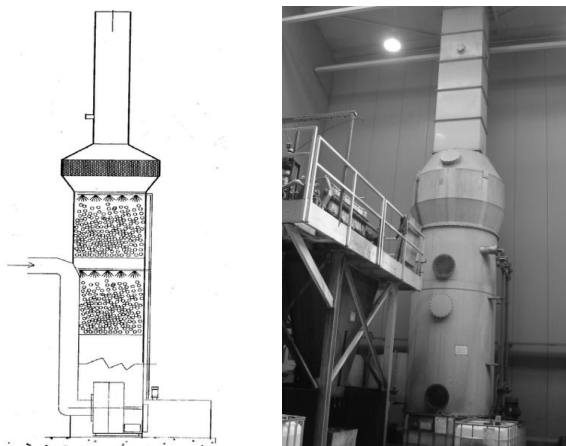
Slika 3.3: Šema peći za cinčanje i uređaja za obradu bijelih dimova



Slika 3.4: Šematski prikaz i slika filtera za obradu dimnog plina od pocinčavanja

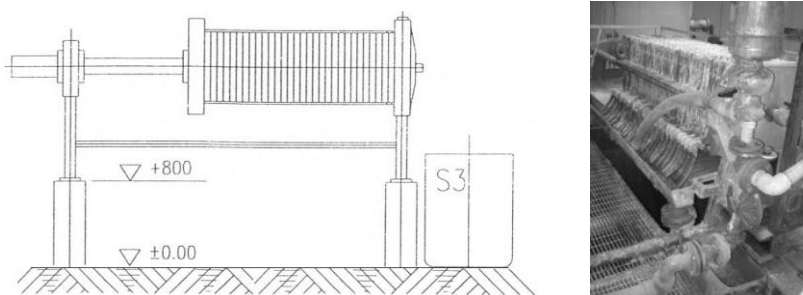
Obrada kiselih para iz procesa hemijske obrade

Procesi hemijske obrade obavljaju se prije procesa pocinčavanja u zatvorenom prostoru, povezanom s tornjem za odsisavanje kiselih para. Struja vode za vlaženje uvodi se u toranj pomoću cirkulacione pumpe odozgo, kroz mlaznice, dok se kiseli plinovi iz hemijskih obrada pomoću ventilatora usisavaju odozdo i penju u protustruji s tekućinom. Kisele pare teku kroz dvije komore koje sadrže propilenske kuglice koje osiguravaju efikasnije vlaženje kiselih para. Otopljene kisele pare teku iz tornja preko sakupljača vodenih kapi kako bi zadržale tekućinu u struji plina, a pročišćeni vazduh izlazi van kroz dimnjak. Nastala tečnost hlorovodonične kiseline vraća se u proces proizvodnje. Na slici 3.5 data je šema i slika uređaja za obradu kiselih para (skruber).



Slika 3.5: Šematski prikaz i slika uređaja za obradu kiselih para [3]

U svim fazama hemijske pripreme konstrukcije za toplo pocinčavanje osim kiselih para, bijelih dimova i otpadne vode, nastaje određena količina mulja koji se pomoću filter prese obrađuje radi odvajanja vode iz čvrstog otpada. Slika 3.6 daje šematski prikaz filter prese.



Slika 3.6: Šematski prikaz i slika filter-pese [3]

5.0. AUTOMATSKO VOĐENJE PROCESA

Proces toplog pocinčavanja od ulaska materijala u proces hemijske pripreme do izlaska pocinčane konstrukcije iz kade za pocinčavanje kontroliše se sistemom automatske regulacije koji se vidi na centralnom kontrolnom računar. Sistemom automatske regulacije cijelog postrojenja upravljaju PLC-ovi (programirani logički kontroleri) koji omogućavaju potpuno adaptivno upravljanje opremom. Softveri za upravljanje mogu se prema potrebi prilagoditi novim uslovima rada (novim tehnološkim operacijama).

6.0. SPREČAVANJE NESREĆA

Da bi se spriječili incidenti većih razmjera koji mogu dovesti do zagađenja životne sredine, potrebno je izraditi operativni plan interventnih mjera na osnovu koga odgovorno lice mora

intervenirati u slučaju iznenadnih i vanrednih događaja. Incidenti većih razmjera zagađenja voda su izlivanje ili rasipanje većih količina opasnih materija:

- hlorovodonična kiselina – količina veća od 100 litara,
- vodonikov peroksid - količina veća od 100 litara,
- amonijak - količina veća od 100 litara,
- odmašćivač - količina veća od 100 litara,
- soli za fluksovanje - količina veća od 50 kg,
- rasipanje čvrstog otpada prilikom transporta do privremenog skladišta (tvrdi cink, cink pepeo, prah iz filterskih setova, željezni hidroksid) - količina veća od 50 kg.

7.0. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Toplo pocinčavanje potrebno je vršiti u pogonima s najboljom raspoloživom tehnikom uz obavezu stalnog održavanja i unapređenja instalisane opreme i primijenjene tehnologije, te obezbjeđenja njihove optimalne efikasnosti. Proces toplog pocinčavanja je uzročnik zagađenja životne sredine (vode, vazduha i zemljišta), te je potrebno preventivno i stalno održavati i vršiti nadzor nad utvrđenim značajnim aspektima. Zato se predviđaju preventivne mjere u obliku monitoring plana. Izrada monitoring plana uključuje: parametre osmatranja, mjesto i način mjerenja parametra, opremu za mjerenje i vrijeme vršenja monitoringa. Na taj način, osigurava se praćenje i kontrola procesa da izlazni parametri procesa (emisije u vazduh, vodu i zemljište) budu u skladu sa zahtjevima zakonodavca, a uticaji na okolinu minimalni, na zadovoljstvo radnika, zakonodavca, lokalne zajednice i ostale zainteresovane javnosti.

U razvoju tehnologije toplog pocinčavanja raditi na odvajanju postupka dekapiranja od postupka skidanja cinkove prevlake i maksimalnom iskorištenju toplotne energije iz procesa zagrijavanja kade za pocinčavanje u svrhu grijanja sušnice, odmašćivača i fluksa. Obvezno stalno oboljšavati zaštitu životne sredine, praćenjem, kontrolom, izdvajanjem i skupljanjem korisnog otpada s ciljem reciklaže ili ponovne upotrebe u druge svrhe. Raditi na optimizaciji procesa s ciljem povećanja stepena iskorišćenja sirovina i smanjenja količine opasnog otpada koji nastaje u navedenim procesima, te vršiti planiranu i koordiniranu otpremu ovlaštenim institucijama na njihovo zbrinjavanje. Sve to će uveliko uticati na kvalitet proizvoda, unapređenje proizvodnje i sprečavanje zagađenja okoline, a to je i najvažnije za zdravlje i opstanak živog bića na planeti.

8.0. LITERATURA

- [1] Milovanović, Z., Božićković Z. i drugi. *Plan upravljanja otpadom za pogon cinkaone - elaborat*, Banja Luka, avgust, 2007, str. 11-13. i 18-22.
- [2] Božićković, Z. *Tehnologija vrućeg pocinčavanja - priručnik*, "Dalekovod" - TKS Doboj, maj 2008, str. 10-13.
- [3] Noršić, S. *Sažetak-analize-stanja-cinčaonica*, Dalekovod cinčaonica, Zagreb, septembar 2010, str. 8-12.
- [4] *Hot dip galvanized coatings on fabricated iron and steel articles— Specifications and test methods (EN ISO 1461:2009)*.
- [5] *Zakon o zaštiti životne sredine* ("Službenik glasnik Republike Srpske" broj: 28/07).
- [6] *Zakon o zaštiti vazduha, Zakon o zaštiti voda i Zakon o upravljanju otpadom* ("Službeni glasnik Republike Srpske" broj: 53/02).
- [7] *Pravilnik o kategorijama otpada sa katalogom, Pravilnik o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha i Pravilnik o monitoringu zagađujućih materija* ("Službeni glasnik Republike Srpske" broj: 39/05).
- [8] *Pravilnik o načinu i metodama određivanja stepena zagađenosti otpadnih voda* ("Službeni glasnik Republike Srpske" broj: 44/01).



ACCESS TO THE MANAGEMENT OF RENEWABLE ENERGY RESOURCES

Tome Kuzmanovski, B.Sc.El.Eng.¹

PRISTUP KORIŠĆENJA I ZAŠTITE VODENIH RESURSA

Tome Kuzmanovski, dipl.el.inz.¹

¹AD ELEM, REK Bitola, tome.kuzmanovski @elem.com.mk

Abstract

The question of eco-management and protection of natural resources humanity is not consider like an urgency problems connected of atomic, hydrogen and rocket-weapons. Squandering in serve productive land, woods, grasslands, water and energies, many countries to consider like gift of nature. Disappears nature resources who making continually, humanity is not feel conscious and that is not possibility to reaction. This loss nature resources is not a imaginary, but that very important to exist all units in biouniversum, just as to exist any national states.

Key words: Natural resources, restored energy resources

Izvod

Problem upravljanja i zaštite prirodnih resursa, čovečanstvo sve jos ne smatra za urgentnim u odnosu na atomsko i raketno naoružanje. Raskalašenost i rasipnički odnos u korištenju poviše struke produktivne zemlje, vode, rude u mnogim zemljama sveta smatraju se kao dar prirode. Uvek se stvaraju gubitoci ovih božjih darova, a da čovečki rod nije ni svesan i nije u mogućnosti da reaguje ili spasi bar nesto. Ovi zagubi ni su ni teoretski, ni imaginarni, nego su toliki bliski i značajni za egzistenciju svih jedinki u biouniverzumu, kao opstanak podelnih država.

Ključne reči: prirodni resursi, obnovivi energetske resursi

1. UVOD

Za razliku od obimnih izučavanja bogatstva vodenih resursa, njihovog korišćenja po vremenu i mestu u svetu je malo izučavano. Ovo iz razloga što su takva izučavanja veoma komplikovana.

Korišćenje vode počinje sa pojavom sveta. Plansko korišćenje vode počinje čak u dalekoj prošlosti istorije u umerenoj zoni Zemaljske kugle. Iz Hamurabijevog zakona (koji datira pre oko 4.000 g.) vidi se, da je navodnjavanje zemljišta bilo u toj meri razvijeno, da je moralo biti regulisano zakonom. U svojim zapisima Herodot je (pre 2.620 god.), govoreći o Vavilonskoj kraljici zapisao: „Ona je podigla one neobične i spomena dostojne nasipe u širokoj ravnici, koju je pre toga reka obično plavila i pretvorila u nepregledno more“.

O persijskom običaju – Herodot kaže: „U reke niti mokre, niti pljuju, ne peru u njima čak ni ruke, niti ikom drugom to dozvoljavaju. Nego ukazuju najveće poštovanje rekama“.

Kao što se može videti korišćenje voda datira iz vremena stare ere. Centralno snabdevanje vodom stanovništva i irigacione sisteme za navodnjavanje imali su i stari Mesopotamci (sadašnji iranci) i Egipćani pre 5.000. godina, ali danas u mnogim zemljama

Afrike, Azije i Južne Amerike se dobar deo zemalja ne snabdeva vodom na savremen način.

Nije lako uočiti da su još u Starom veku zapažena sva tri tehno-ekonomska vida eksploatacija voda:

- Korišćenje vode
- Zaštita od voda, i
- Zaštita vode.

Ova tri tehno-ekonomska aspekta se naročito ostvaruju regionalnim planiranjem (koje prvo počinju nad vodama) koje se u to vreme odnosilo na jednu slivnu prostornu jedinicu. Međutim, sada, kada se radi o korišćenju vodenih resursa, ovo planiranje se svuda u svetu pa i kod nas proširilo na šire prostore, čije okruženje predstavljaju više slivova, a da se pri tom interesi o korišćenju vodenih resursa ne zadržavaju samo u nacionalnim granicama, već oni prelaze sve granične barijere.

2. STANJE VODENIH RESURSA

Doći danas do godišnje potrošnje vode u svetu za sve potrošače voda, veoma je teško. Da bi se došlo do orijentacionih količina vode, mora se poći od analize potrošnje vode po kategorijama potrošača, a sve to zavisi od mnogo faktora: geografskog položaja, klimatskih uslova, hidrogeoloških uslova, potrebe i navike potrošača vode i dr.

Uvažavajući navedene principe, za navedenu analizu potrošnje vode u svetu, za pojedine kategorije potrošača usvaja se neka srednja potrošnja, prikazana tabelom 1.

Tabela 1 : Prikaz srednje potrošnje vode u svetu

Kategorija potrošača	Količina srednje potrošnje voda
Po stanovniku	0,25 m ³ /st./dan
Za proizvodnju 1 tone nafte	18 tona vode
Za proizvodnju 1 tone gvožđa	10 tona vode
Za proizvodnju 1 tona raznih metala	3 tona vode
Za proizvodnju 1 tone čelika	25 tona vode
Za proizvodnju 1 tone cementa	4 tona vode
Za proizvodnju 1 tone celuloze	500 tona vode
Za proizvodnju 1 tone kamenog uglja	1,5 tona vode
Za proizvodnju 1 tone mrkog uglja	2 tona vode
Za proizvodnju 1 tone vlaknastih proizvoda	1,1 tona vode
Za proizvodnju 1 tone mesa	4 tona vode
Za navodnjavanje 1 ha poljopriv. površine	5 t/god vode
Za proizvodnju energije od 1 kWh/god.	0,008 m ³ vode

Stručnjaci predviđaju da će potrošnja vode po stanovniku, zajedno sa irigacionim potrebama iznositi godišnje:

- U SAD i Ruskoj federaciji oko 2.000-3.000 m³/god.
- U Francuskoj, Nemačkoj, Italiji i Švedskoj preko 1.000 m³/god.
- U zemljama u razvoju preko 1.000 m³/god.
- A u najnerazvijenijim regionima Afrike i Azije oko 40 m³/god.

Iz dosadašnje analize prognoze potrošnje vode na Zemlji teško je opredeliti se koja je kategorija potrošača voda najveća. Verovatno u ovim kategorijama poljoprivreda, stanovništvo, industrija i energetika predstavljaju najveće potrošače voda. Međutim, to ne važi za sve zemlje sveta, jer neki regioni imaju veći broj stanovnika od ostalih, a na primer nemaju razvijeni životni standard, što bi se reklo da isti manje troše vodu za poljoprivredu, industriju i energetiku. U nekoj budućnosti, što naročito važi za razvijene zemlje sveta, najveću potrošnju voda će imati kategorija energetike.

Za vremena koja nailaze, svesni smo činjenice da je energija pokretač svakog razvoja

zemlje, od koje zavisi stopa rasta svake proizvodnje, počev od dobijanja vode, pa do poljoprivredne i industrijske proizvodnje. Najmoćnije zemlje sveta teže da postave planetarnu kontrolu nad svim svetskim vodama sa ciljem težnje osvajanja drugih planetarnih sistema i mogućnosti preseljenja najbogatijih pojedinaca na te planete, ukoliko je život na njima moguć. Za poslednjih 100 godina, u velikim gradovima sveta potrošnja vode je porasla čak 7-100 puta. Analizom približne potrošnje vode na Zemlji za 2.000 godinu, formirane su glavne kategorije korisnika vode, i to: stanovništvo, industrija, poljoprivreda i veštačka jezera. Naredna tabela 2 daje prikaz tome.

Tabela 2: Ukupna potrošnja vode u svetu za 2000.godinu u km³/god.

S V E T ukupna potrošnja vode u km ³	Stanovništvo	4737,5	7,28 %
	Industrija	1.1932	32,16 %
	Poljoprivreda	3.395	56,50 %
	Veštačka jezera	244	4,06 %
	Ukupno	6.008,5	100,00 %

3. NEKA DOSADAŠNJA SHVATANJA O KORIŠĆENJU VODENIH RESURSA

U vremenu brže industrijalizacije, naročito u posleratnom periodu, obilato su i neplanski korišćena prirodna bogatstva i sirovine. Naime, polazilo se od stava da ima dosta prirodnih rezervi. Čak je i postojala teorija u vreme izgradnje, nerazvijenih zemalja da iste mogu „pozajmiti“ od prirode sve sirovine, i zbog takvog stava, sve sirovine su počele da se troše neplanski, tako reći neograničeno, a da će sledeće generacije kada budu bogatije, navodno vraćati taj dug „prirodi“. Ova teorija bila je primenjena u praksi naročito u nerazvijenim zemljama i negativno se odrazila na očuvanje ekološke ravnoteže. Naravno, ove zemlje činile su to iz nužde, nakon ratova, kako bi se što pre izvukle iz zaostalosti. Razumljivo je da se „teorija zajma od prirode“ pokazala pogrešnom. Korišćenjem vodenih resursa nije se odrazilo samo u nerazvijenim zemljama već i u jako razvijenim, kao što je Engleska, Zemlje Evrope (gde su 60-tih godina mnoge reke u toj meri bile zagađene da su postajale kolektori otpadnih voda). Takvih primera imamo i na Balkanu, naročito u Istočnoj Srbiji. Primer Borske reke.

Zahvaljujući razvoju tehnologije prečišćavanja voda i ekonomskoj moći pojedinih država u Evropi, mnogim rekama 70-tih godina povraćen je život. Takav slučaj je sa Temzom, Volgom, Dnjeprom, Donom, Uralom, Kamijem. Uz velike napore ove reke su spašene. Na ovim rekama postavljeni su automatski registratori stanja kvaliteta i kvantiteta voda. U procesu proizvodnje uvodi se princip zaštite voda, a to je: štednja vode, zatim „kružni“ sistem snabdevanja vodom, gde se voda iz uređaja za prečišćavanje uvodi u proizvodni procesu ponovnu upotrebu. Zakonske mere o zaštiti voda, realizacija raznih projekata, kao i potrebna sredstva, uzrokovali su da mnoge države ulažu čak i do 55% svojih ukupnih sredstava za izgradnju uređaja za prečišćavanje vode i vazduha. Za nabavku takvih uređaja daju se čak i krediti i zajmovi sa veoma malim kamatama, kao i razne poreske olakšice.

4. MOGUĆNOSTI I TRAJANJE KORIŠĆENJA VODA

Ako se pođe od statističkih pretpostavki da će se potrebe u vodi uvećavati po stopi rasta stanovništva od 2,8% godišnje, za sagledivi period vremena do 2050godine, onda će one, za naredni period razvoja iznositi kao što je prikazano u tabelama 3 i 4.

Tabela 3: Mogućnosti i vreme trajanja korišćenja vode za period od 1985-2050g.

Period razvoja	1980	2000	2010	2025	2050
Zalihe vode u raznim oblicima pojavljivanja, u (km ³)	3.500	6.008,5	7.920	11.980	23.900
1	2	3	4	5	6
Rečne vode 38.830	Vreme trajanja u godinama				
	11,10	6,46	4,98	3,24	1,62
Rečne i jezerske vode 129.830	37	22	16	11	5,4
Rečne, jezerske i podzemne vode 10.594.830	3.131	1.824	1.384	915	458
Ukupne zalihe slatkih voda 35.066.000	10.019	5.836	4.427	2.927	1.466

Posle 2050godine pretpostavlja se dugoročno planiranje razvoja u kome se ispituju mogućnosti korišćenja vode u zavisnosti od zaliha važnih resursa i broja stanovnika na Zemlji.

Tabela 4: Mogućnosti i vreme trajanja i korišćenja voda za period 2100-2200godine

Period razvoja	2100	2200
Zalihe vode u raznim oblicima pojavljivanja u (km ³)	Potreba za vodom	
1	2	3
Rečne vode 38.830	Vreme trajanja u godinama	
	1,40	1,25
Rečne i jezerske vode 129.830	4,80	4,20
Rečne, jezerske i podzemne vode 10.594.830	403	354
Ukupne zalihe slatkih voda 35.066.000	1.288	1.130

Kod dugoročnog planiranja pretpostavlja se da se potrošnja vode smanjuje zbog već utrošenih minerala i energetske resursa, a uvećava se potrošnja vode za navodnjavanje. Stopa rasta vode iznosi oko 0,12 %.

Na zagađenje voda u rekama, jezerima i morima pored štetnog uticaja koji izaziva izlivanje nafte i njenih derivata, izlivanje otpadnih voda , značajnu štetu donose erozioni procesi, poplavni talasi, nanosni materijali, pesticidi i drugi degradirajući faktori, kao što su atmosferske padavine, lanac ishrane itd. Površinske vode naročito je teško zaštititi u vanrednim uslovima. Ti vanredni uslovi, kao što su ratovi, požari, bombardovanja, poplave i sl., stvaraju velike ekološke promene i neravnotežu kao što je:

- Uvećanje zagađenosti vazduha,
- Radiološko zagađivanje i zračenje pod uticajem uranijuma (uglavnom kao dopunskih sastava granata i raketa),
- Višestruko povećanje zagađenosti reka metalima,
- Pojava arsenika u površinskim vodama,
- Pojava nafte i njenih derivata u vanrednim uslovima koji se višestruko povećavaju u vodama.

Sve ove činjenice ukazuju da se zbog ovakvih situacija, značajno menjaju procesi i mehanizmi životne sredine, što neminovno utiče na kvalitet voda i promena životne sredine. U ovakvim situacijama obično kada se vrše analize, moraju se u obzir uzeti rezultati multidisciplinarnih istraživanja koja su neminovna.

5. ZAŠTITA EKOSISTEMA

5.1 Zaštita flore i faune, zaštita reka

Zaštita vodenih resursa se ne može uspešno ostvariti ako se na određenim prostorijama i lokalitetima ne zaštiti čitav sliv, jer su reke samo jedan podsistem u ekosistemu. Po opštem načelu povezanosti u ekosistemu sliva javljaju se mnoge promene koje se dešavaju od kapi vode koja se topi na najvišim planinskim vrhovima, pa do ponašanja bilo kog aktera uz samu njenu obalu. Mada svi akteri nemaju isti uticaj. Unapređenjem vegetacije u pomoć raznih bioloških mera, smanjiće se oticanje voda. Na taj način će šumski i biljni pokrivač zadržati oticaj voda. Time će vegetacija sprečavati poplavne talase, a time i razaranje reljefa, uništavanje životinja, riba i ptica. Oplemenjivanjem zemljišnog pokrivača i unapređenjem vegetacije, poboljšava se i mikroklima, menja se toplotni režim (vlaži i prečišćava vazduh), obogaćuje se kiseonik, ubijaju štetni mikrobi, i na taj način se stvara uslov za življenje. Reke kao podsistem ekosistema moraju se zaštititi pre svega od destruktivnog delovanja antropogenih uticaja. Pored zakonom predviđene zaštite reka od upotrebljenih voda, obradom poljoprivrednih površina i erozija zemljišta, značajni zagađivači reka mogu biti smetilišta na obalama reka, kao i izlivanje ulja, nafte i naftnih derivata indirektno ili direktno u rečne tokove. Planinske reke, kao vode, zahtevaju visok stepen prečišćavanja koji iznosi i preko 90 % čistoće. Ovakav visok stepen čistoće vode uslovljava izradu posebnih uređaja za primarno prečišćavanje.

U seoska naselja u kojima, zbog razuđenosti domaćinstava, ne postoji ekonomska opravdanost za izradu kanalizacije, upotrebljene vode će se uvoditi u septičke jame. Same septičke jame moraju biti vodonepropustive iz kojih će se prevreli mulji 1-2 puta godišnje odnositi na njive i obradivo zemljište kao đubrivo.

U većim gradskim centrima obavezna je izrada kanalizacione mreže za upotrebljene vode stanovništva i industrije, za koje se sračunava **biološka upotreba kiseonika (BPK₅)** i uvode se uređaji za prečišćavanje. Upotrebljive vode industrije trebalo bi da se prečišćavaju (neutrališu) pojedinačno do stepena do kog se mogu uvesti u gradski kanalizacioni sistem. Neke upotrebljene vode, koje su jako agresivne, prečišćavaju se samostalnim sistemima do zahtevane kategorizacije prijemnika.

5.2 Zaštita voda u prirodnim i veštačkim jezerima.

Prirodna i veštačka jezera uslovljavaju poseban način zaštite voda i posebne uslove ispuštanja prečišćenih izliva, koji se nalaze obično ispod jezera. Zaštita stajaćih voda je složenija od tekućih. Ona je moguća ako postoji prijemna sposobnost tih voda, da procesom samoprečišćavanja primi spoljno opterećenje. Kod konstantnog zagađivanja stajaćih voda, nakon nekog izvesnog vremena nastaje:

- Ili ravnoteža između zagađivanja i samoprečišćavanja sredne
- Ili akumulacija zagađenosti.

U oba ova slučaja dolazi naknadno do prestanka procesa samoprečišćavanja usled čega se u jezero zadržava voda u kojoj se odvija proces truljenja. U ovakvim jezerima postoji mešanje materija, i usled neprečišćavanja vode, u ovakvim vodama neminovno dolazi do taloženja hranljivih materija koje prouzrokuju **eutrofikaciju** vode u jezeru (obilje hrane, pojava algi i sl.).

Takođe, unošenje pesticida, deterdženata, nafte i naftnih derivata dovodi do nepovoljnog biološkog procesa razgradnje što dovodi do nestanka kiseonika u donjim slojevima vode, a što takođe uslovljava promene mnogih oblika života u jezerskoj vodi. Ukoliko su ovakva opterećenja značajna, onda proces eutrofikacije postaje nepovratan proces što onemogućava prirodno samoprečišćavanje vode.

6. PRISTUP REŠAVANJA ZAŠTITA VODA

Pri zaštiti voda posebna pažnja je posvećena zaštiti reka u prirodnim uslovima proticaja i zaštiti voda u prirodnim i veštačkim jezerima. Osnovni zadatak kod zaštite voda sastoji se u tome da kvalitet upotrebljenih voda ispunji stepen kvaliteta voda prema Uredbi o kategorizaciji voda, međudržavnih voda i vodotokova. Opterećenje voda dolazi od naselja, industrijskih postrojenja, rudnika i sl, dovodi do pojave velikih količina otpadnih materijala, koji sa svojim fizičkim i hemijskim svojstvima, značajno utiču na promenu kvaliteta vode, čime se menja prirodna ravnoteža u vodama. Promena kvaliteta voda prati i biološke procese koji nastaju u njoj, čime se menja celokupan ekosistem voda. U praksi je određeno pet kriterijuma fizičko-hemijskog delovanja upotrebljenih voda:

- Otrrovne materije
- Suspendovane materije
- Smanjenje količine kiseonika
- Neotrovne soli, i
- Zagrevanje vode.

Svi ovi ekološki uticaji ne deluju pojedinačno na kvalitet vode, međutim, može se odrediti njihovo zasebno delovanje. Navedene kategorije fizičko-hemijskog delovanja predstavljaju osnovna opterećenja vode. Ove promene se izražavaju delovanjem raznih organizama na koncentraciju otpadnih materija u vodama. Postoje organizmi koji hraneći se otpadnim materijalima, uzimaju i suspendovane čestice. Takve su na primer kemosintatske bakterije koje mogu izazvati oksidacione procese i na taj način suspendovati čestice iz vode. Takođe, poznate su fero i manganove bakterije (*heptotrih ochracea*). Ove bakterije svojom prisutnošću oksidiraju bakterije u vodi i posle ih talože u vidu fero-hidroksida u vodama.

Isto tako, razne vodene biljke kao što su neki mesnici (*polamogetceae*) mogu zadržavati muljevite čestice. Među njima su i maločetinaši, ribnjače (*Tubitricidae*), ličinke dvokrilata (*chironomide*) koje borave u muljevitim područjima.

Na razgradnji organskih materija utiču i razni organizmi koji utiču na čitave biocenozе. Najveći uticaj imaju:

- Bele sumporne bakterije (*Beggiatua*)
- Fero-bakterije (*Sphacrotinus natans*)

Na proces samoprečišćavanja voda vidno utiče i temperatura. Porast temperature za 1°C pojačava intenzitet raspadanja za oko 5%. Ako pak temperatura padne ispod 4°C, raspadanje se skoro sasvim zaustavlja, jer pri takvim uslovima bakterije gotovo da prestaju da se razvijaju. U procesu samoprečišćavanja, usled delovanja suspendovanih materija, javljaju se tri karakteristične zone:

1. Zbog prisustva organskih materija većinom se dešavaju procesi raspadanja sa velikom potrošnjom kiseonika. Ovde dolazi do raspadanja belančevina, ugljovodonika i masnoća. A na površini vode se razvijaju gljive i bakterije.
2. U drugoj zoni pojačavaju se procesi raspadanja sekundarnih jedinjenja koja rastu raspadanjem belančevina, ugljovodonika i masnoća. Ovde je već manje bakterija i mnogo više životinjskih organizama, a pojavljuju se i alge, a gljivasti razgrađivači postupno nestaju.
3. U trećoj zoni voda postaje skoro čista i privode se kraju procesi raspadanja. Bakterija je u ovoj fazi veoma malo, biljni i životinjski organizmi razvijaju se normalno i u vodi nalaze dovoljno kiseonika. Ova zona predstavlja **zonu uravnoteženog područja**.

Međutim, proces samoprečišćavanja se ne odvija uvek jednostavno. Tome doprinose usputni zagađivači koji često dovode do opterećenja vode u reci, do poremećaja kiseoničke, a

kasnije i biološke ravnoteže. Za razliku od reka, kod samporečišćavanja u stajaćim vodama (prirodnim i veštačkim jezerima), otpadne vode poniru do najdubljih mesta u jezeru u kome nastaje proces raspadanja, pri čemu dolazi do trošenja svih zaliha kiseonika koji utiče na rastvaranje u slojevima jezera. Proces samoporečišćavanja u ovakvim vodama pripomažu talasi, **autopurifikacija voda** i proračunata dužina podvodnog ispusta. Zbog toga je neophodno primeniti sve potrebne mere zaštite ovakvih voda, kako tekućih, tako i stajaćih. Primera radi, **Administrativne mere zaštite voda** podrazumevaju potrebne aktivnosti na održavanje već postojećih objekata za prečišćavanje voda do potrebnog stepena čistoće koji je propisan Zakonom o kategorizaciji voda, kao i izgradnju objekata za prečišćavanje voda od koncentrisanog naselja. U slučaju prejakog industrijskog zagađivanja vode, potrebno je izvršiti predtretman, pa tek onda takvu vodu uključiti u zajednički sistem za prečišćavanje.

Biološke mere zaštite. Za zaštitu površinskih i podzemnih voda treba primeniti biološke i tehničke mere. Biološkim merama treba obnoviti vegetaciju i vezati tlo, dok tehničkim merama, prvenstveno izgradnjom rustikalnih pregrada na bujicama, sprečio bi se nanos materijala u rekama. Obično, tamo gde postoje mogućnosti treba podizati višenamenske akumulacije na profilima reka koje će akumulirati vodu za potrebe vodosnabdevanja, navodnjavanja, zadržavanja nanosa i poplavnih talasa.

7. ZAKLJUČAK

Nakon analize mogućnosti trajanja vodenih resursa može se konstatovati da ne postoji samo problem da li ima ili nema voda, već se postavlja pitanje kvaliteta voda, odnosno njenog racionalnog korišćenja po svim regionima sveta. Posebnu opasnost kod površinskih voda čine ekscresne situacije zagađivanja, kao što su izlivanja nafte i naftnih derivata, kao i kretanje motornih vozila i brodova. Krajnje je vreme da se prihvate činjenice, da se prilikom snabdevanja vodom naselja i privrede, sve više i učestalije koriste podzemne vode, naravno, tamo gde ih ima. Podzemne vode su kvalitetnije od površinskih, a njihova eksploatacija je jeftinija i do **30 %**. Njihovo zagađenje je neuporedivo manje od zagađenja površinskih voda.

Međutim, i zagađivanje podzemnih voda treba permanentno pratiti i sprečavati. A ono najčešće nastaje usled nestručnog kontrolisanja i praćenja ruralnih sredina i naselja. Utoliko je ova konstatacija opravdanija jer je vodeni resurs obnovljiv, a obnavlja se kružnim ciklusom.

8. LITERATURA:

- [1]. Alarmanтно upozorenje poznatih naučnika, „Svetu preti žed“, Novosti, 29. Septembar 1983.
- [2]. Dukić D., „Hidrologija kopna“, Naučna knjiga, Beograd, 1984.
- [3]. Đorđević B., „Stanje voda i vodoprivredne strukture Srbije kao komponente održivog razvoja-korišćenje resursa, održivi razvoj i uređenje prostora“, Posebna izdanja 35 Instituta za arhitekturu i urbanizam Srbije (IAUS), decembar, 1997.
- [4]. Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, „Vodoprivredna osnova R. Srbije (Nacrt)“, Beograd, maj 1996.
- [5]. Redžić R., „Regionalni pristup korišćenju i zaštiti vodenih resursa“, Naučni skup: Planiranje i uređenje prostora u zonama velikih strukturalnih promena na primeru REIK Kolubara, Institut za arhitekturu i urbanizam Srbije (IAUS), Beograd, 1983.
- [6]. Redžić R., „Zaštita planinskih tekućica“, SIT Jugoslavije, Savetovanje, Budva, 1988.
- [7]. Redžić R., „Istražni radovi za izbor izvorišta vode- istraživanje mogućnosti za regionalno snabdevanje vodom“, Savez inženjera i tehničara Jugoslavije i Opšte udruženje za vodoprivredu Jugoslavije, Savez inženjera i tehničara Makedonije i RO „Komunalec“ Skopje, Skopje, 15. i 16. maj 1986.
- [8]. Taušanović V., „Globalni aspekti voda u rastućem svetu, voda za 21. vek“, Zbornik radova, Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, Beograd, 1999.
- [9]. Redžić B.R., „Prirodni resursi i životna sredina“, Niš, 2005.



ENVIRONMENTAL ASPECTS IN THE USE POLYSTYRENE INSULATION OF WALLS

EKOLOŠKI ASPEKTI PRI KORIŠĆENJU STIROPORNE IZOLACIJE ZIDOVA

Vlado Medaković¹, Srđan Vasković,² Davor Milić,³ Zoran Radović⁴

¹Mechanica Faculty of East Sarajevo, ²Mechanica Faculty of East Sarajevo

³Mechanica Faculty of East Sarajevo, ⁴Hydro-Power Plant, Mesici,

¹Mašinski fakultet Istočno Sarajevo, ²Mašinski fakultet Istočno Sarajevo,

³Mašinski fakultet Istočno Sarajevo,

vlado.medakovic@maf.unssa.rs.ba; srdjan.vaskovic@yahoo.com;

davor.milic@maf.unssa.rs.ba; z.radovic83@gmail.com;

Abstract

When using a polystyrene insulation on the walls of buildings reduces the need for heat flux. In this way, indirectly reducing the consumption of energy used during heating time. Such that despite significant energy and economic savings and significantly reduce harmful emissions into the environment. The paper compared the reduction of CO₂ emissions for different thickness of polystyrene facade and explained the concepts of pure and renewable energy.

Key words: CO₂ emission, polystyrene façade, biomass, renewable energy, energy efficiency

Izvod

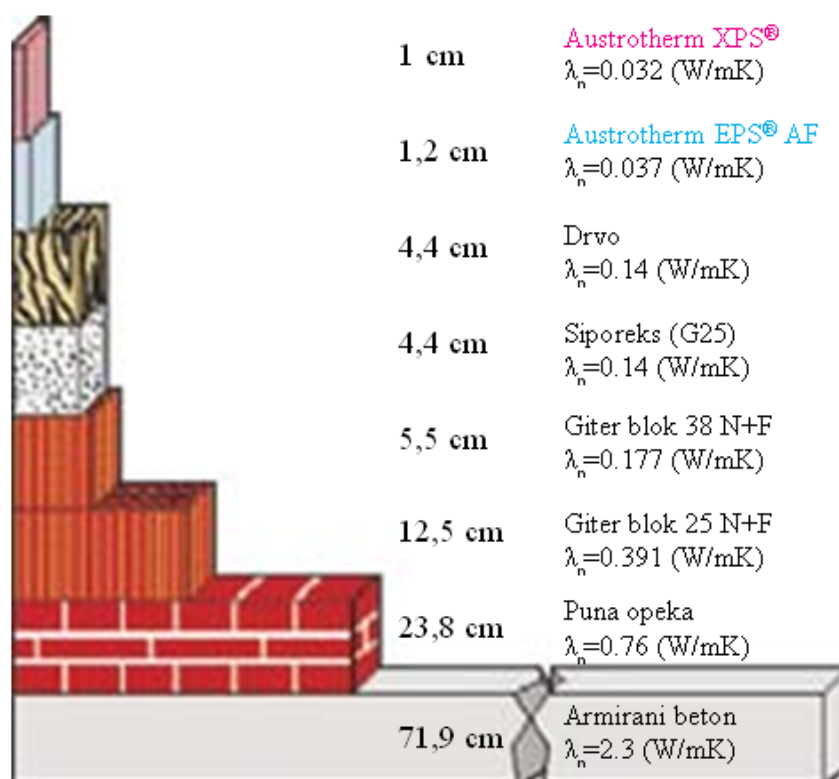
Prilikom korišćenja stiropornih izolacija na zidovima objekata smanjuju se potrebe za toplotnim fluksom. Na ovaj način indirektno se smanjuje i potrošnja korišćenog energenta u toku grejene sezone. Tako da imamo i pored značajnih energetske i ekonomske uštede i značajno smanjenje štetnih emisija u okolini. U radu su upoređena smanjenja emisija CO₂ za različite debljine ugrađene stiroporne fasade i objašnjeni pojmovi čistog i obnovljivog energenta.

Ključne riječi: emisije CO₂, stiropor fasada, biomasa, obnovljivi izvori energije, energetska efikasnost

Svrha toplotne izolacije zgrada

Da bi se zadovoljili današnji propisi i gradilo u skladu sa savremenim smjernicama energetske efikasnosti, sve vanjske konstrukcije potrebno je toplotno zaštititi. Toplotna izolacija smanjuje toplotne gubitke zimi, pregrijavanje prostora ljeti, te štiti nosivu konstrukciju od vanjskih uslova i jakih temperaturnih naprezanja. Toplotno izolovana zgrada je ugodnija, produžuje joj se životni vijek i doprinosi zaštiti životne sredine. Dobro poznavanje toplotnih svojstava građevinskih materijala jedan je od preduslova za projektovanje energetski efikasnih zgrada. Toplinski gubici kroz građevni element zavise o sastavu elementa, orijentaciji i koeficijentu toplotne provodljivosti. Što je koeficijent prolaska toplote manji, to je toplotna zaštita zgrade bolja.

Toplotna izolacija se ubraja u najefikasnije i najekonomičnije mjere u cilju postizanja redukcije troškova grijanja, ali i aktivne zaštite životne sredine – kako u novogradnji, tako i prilikom sanacije postojećih građevinskih objekata. I ne samo to: U ljetnjim mjesecima, onda kada je spoljašnja temperatura po pravilu izuzetno visoka, kvalitetna toplotna izolacija omogućava bitno umanjeње zagrijevanja unutrašnjosti objekata.



*Sl.1. Koeficijenti toplotne provodljivosti
različitih građevinskih materijala [1]*

Grafikon na slici 1. prikazuje zašto funkciju toplotne izolacije objekta treba da preuzme izolacioni a ne građevinski materijal.

Vrste toplotne izolacije

Najpoželjniji materijal za izolaciju je kamena vuna jer je dobar izolator i ima mogućnost difuzije pare, a na drugom mjestu se nalazi stiropor. Razlika u investiciji je minimalna. Pri izboru materijala za toplinsku zaštitu treba osim toplinske vodljivosti uzeti u obzir i druge karakteristike materijala kao što su požarna otpornost, faktor otpora difuziji vodene pare, pritisna tvrdoća, stisljivost, trajnost, otpornost na vlagu i drugo.

Tab.1. Vrijednosti toplotne provodljivosti različitih toplotno izolacijskih materijala [2]

TOPLOTNO IZOLACIJSKI MATERIJAL	TOPLOTNA PROVODLJIVOST (W/mK)	POTREBNA DEBLJINA (cm)/ZA $U=0,35$ W/m²K
KAMENA VUNA	0,035 do 0,050	9-11
STIROPOR	0,035 do 0,040	9-10
EKSTRUDIRANA POLISTIRENSKA PJENA	0,030 do 0,040	8-10
TVRDA POLIURETANSKA PJENA	0,020 do 0,040	7-9
DRVENA VUNA	0,065 do 0,09	16-20
EKSPANDIRANI PERLIT	0,040 do 0,065	10-16
EKSPANIDIRANI PLUTO	0,045 do 0,055	11-14
OVČJA VUNA	0,040	10-11
SLAMA	0,090 do 0,130	20-35

KAMENA VUNA dobar je toplotni izolator s toplotnom provodljivosti između 0,035 i 0,045 W/mK, što je uvrštava među najbolje toplotne izolatore. To je izolacijski materijal mineralnog porijekla za toplotnu, zvučnu i protivpožarnu izolaciju u građevini, industriji i brodogradnji. Kamena vuna ima visoku otpornost na požar, paropropusna je i djelomično vodootporna. Otporna je na starenje i raspadanje, te na mikroorganizme i insekte. Koristi se u svim vanjskim konstrukcijama za toplotnu zaštitu, te u pregradnim zidovima za zvučnu zaštitu. Jedino mjesto gdje se ne preporučuje je za izolaciju podrumskih zidova pod zemljom. Osim kamene i staklene vune, na tržištu najviše se koristi POLISTIREN ili STIROPOR. Zbog dobrih izolacijskih svojstava $\lambda = 0,035-0,040$ W/mK, te niske cijene i jednostavne ugradnje, danas je to jedan od najpopularnijih izolacijskih materijala. Koristi se najviše kao toplotna zaštita, u svim vanjskim konstrukcijama, te kao plivajući pod u podnim međuspratnim konstrukcijama. Ima znatno slabija protivpožarna svojstva od kamene vune, te nije otporan na temperature više od 80°C. Često se koristi za toplotnu zaštitu podrumskih zidova – ekstrudirani polistiren. POLIURETANSKA PJENA se dosta koristi, naročito pri sanacijama krovova. Ima još bolja toplotno izolacijska svojstva pa λ iznosi između 0,020 i 0,035 W/mK.

Ima dobra svojstva na vlagu i temperaturne promjene. Međutim, znatno je skuplja od prva dva navedena materijala, te zbog toga nije u široj primjeni. Na tržištu se polako pojavljuju i drugi izolacijski materijali kao što su celuloza, glina, perlit, vermikulit, trstika, lan, slama, ovčja vuna i drugi. Imaju nešto slabija izolacijska svojstva, pa su potrebne veće debljine. Ovi se materijali u svijetu koriste lokalno, prema porijeklu i izvoru sirovine za proizvodnju. Za pravilan izbor materijala za toplotnu izolaciju potrebno je dobro poznavati njegova fizičko hemijska svojstva, te prednosti i mane primjene. Za postizanje dobre toplinske zaštite vanjskog zida, preporučljivi koeficijent prolaska topline iznosi $U=0,35 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. Za to nam je potrebno prosječno 10 cm kamene vune

Prednosti kvalitetne toplotne izolacije su:

Značajna ušteda goriva – niži troškovi grijanja,
Spriječavanje pojave vlage na zidovima i pločama,
Prijatne zidne temperature i pri ekstremno niskim (ili visokim)
spoljnim temperaturama.

Struktura izolacije od stiropornih ploča

Na sledećoj slici prikazana je struktura izolacije napravljene od stiropora



Sl.2. Sastav fasade napravljene od stiropora [3]

Postavljanjem stiroporne izolacije na stambenim zgradama kućama i drugim objektima mogu se dobiti značajne uštede u smanjenju potrošnje energenata za zagrijavanje a samim tim smanjuju se neželjene i štetene emisije produkata sagorjevanja goriva. Iz toga razloga bitno je naglasiti da značajne mjere povećanja energetske efikasnosti mogu se postići sa oblaganjem starijih zgrada sa slabim izolacijama sa novim fasadama sačinjenim od stiroporne izolacije. Prethodno je potrebno ustanoviti u kakvom je stanju stara fasada i odlučiti o tome da li je potrebno je skinuti prije postavljanja stiroporne fasade. Ukoliko je stara fasada u dobrom stanju onda se može po njoj postavljati nova stiroporna fasada.

Primjer zgrade bez stiroporne izolacije zidova i toplotni fluksevi kroz ravan zid bez i sa stiropornom izolacijom i uštede u toplotnom fluksu

Objekat: Stambena zgrada P+4

Opština: Han Pijesak

Prema podacima uzetim iz Glavnog projekta OOUR-a, Standard Inženjering Sarajevo (12. 1981) [4], sastavni materijali zida ove zgrade i njihove debljine i karakteristike date su u sledećoj tablici:

Tab.2. Sastavni elementi zida za pomenutu zgradu

Materijal zida	Gustina, kg/m ³	Debljina, m	Toplotna provodljivost, W/mK
Produžni malter	1800	0.02	0.87
Siporeks blokovi	600	0.3	0.27
Produžni malter	1800	0.015	0.87

Potreban toplotni fluks potreban za održavanje odgovarajuće temperature u zgradi se izračunava preko sledeće formule [5],

$$q = \frac{t_u - t_s}{\frac{1}{\alpha_u} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_s}}.$$

Gdje su za naš slučaj:

α_u - koeficijent prelaza toplote sa unutrašnje strane posmatrane površine (tabela 5.I), (W/m²K) [5],

$\alpha_u = 8$,

δ_i - debljina jednog sloja zida, Tab.2.

λ_i - toplotne provodljivosti pojedinih materijala

α_s - koeficijent prelaza toplote sa spoljne strane posmatrane površine (tabela 5.I), (W/m²K) [5],

$\alpha_s = 25$

t_u - unutrašnja projektna temperatura prema tabeli 5.VIII (B. Todorović Projektovanje postrojenja za centralno grejanje, Mašinski fakultet Beograd, 2005)

$t_u = 20$ °C, dnevna soba spavaća, kuhinja

t_s - spoljna projektna temperatura prema tabeli 5.X [5],

$t_s = -18$ °C, za Sokolac.

Shodno prethodno iznesenom imamo da je potrebni fluks za održavanje projektovane unutrašnje temperature kao i za sve nabrojane uslove iznosi,

$$q = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{1.31634} = 28.867 \text{ W/m}^2$$

Stiroporna izolacija od 5 cm

Ukoliko bi dodatno postavili izolaciju od 5 cm debljine stiropora ($\lambda_i = 0,035$ - $0,040$ W/mK) po postojećoj fasadi od 2 cm imali bi sledeću potrebnu vrijednost toplotnog fluksa:

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.05}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{2.632} = 14.43 \text{ W/m}^2$$

Poređenjem prethodno dobijenih vrijednosti za toplotne flukseve imamo procenat smanjenja potrebe za toplotnim fluxsem dat preko izraza:

$$P_{u5} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 14.43}{28.867} = 50\%$$

Stiroporna izolacija od 6 cm

Ukoliko se debljina izolacije poveća na 6 cm na postojećoj fasadi za istu strukturu zida i materijale i uslove stacionarnog provođenja toplote imamo vrijednost toplotnog fluksa:

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.06}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{2.895} = 13.124 \text{ W/m}^2$$

$$P_{u6} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 13.124}{28.867} = 54.53\%$$

Stiroporna izolacija od 7 cm

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.07}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{3.158} = 12.03 \text{ W/m}^2$$

$$P_{u7} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 12.03}{28.867} = 58.32\%$$

Stiroporna izolacija od 8 cm

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.08}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{3.421} = 11.105 \text{ W/m}^2$$

$$P_{u8} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 11.105}{28.867} = 61.53\%$$

Stiroporna izolacija od 9 cm

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.09}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{3.664} = 10.31 \text{ W/m}^2$$

$$P_{u9} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 10.31}{28.867} = 64,27\%$$

Stiroporna izolacija od 10 cm

$$q_s = \frac{20 - (-18)}{\frac{1}{8} + \frac{0.015}{0.87} + \frac{0.3}{0.27} + \frac{0.02}{0.87} + \frac{0.1}{0.038} + \frac{1}{25}} = \frac{38}{3.94} = 9.62 \text{ W/m}^2$$

$$P_{u10} = \frac{q - q_s}{q} = \frac{28.867 - 9.62}{28.867} = 66.65\%$$

Sredjeno u tablici procenati uštede u fluksu sa ugradnjom stiroporne izolacije različitih debljina su sledeći:

Tab.3. Procenti uštede u toplotnom fluksu q u zavisnosti od debljine ugradnjom različitih debljina stiroporne izolacije

Debljina stiropora u cm	0	5	6	7	8	9	10
Termički fluks W/m^2	28.867	14,43	13,124	12,03	11,105	10,31	9,62
Ušteta % P_u		50	54,53	58,32	61,53	64,27	66,65

0 se odnosi na potrebe za termičkim fluksom kroz zid stare zgrade bez stiroporne izolacije.

Uštede u potrebama za energijom po metru kvadratnom ugrađene stiroporne izolacije prevedene u ogrevno drvo

Energija potrebna u toku grejene sezone za kvadratni metar zida bez stiroporne izolacije za održavanje projektne temperature je:

$$Q = q \cdot t = 28,867 \cdot 6 \cdot 30 \cdot 16 \cdot 3600 = 299,29 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}.$$

Uštede u energiji sa ugrađenom stiropornom izolacijom po 1m^2 . za različite debljine u skladu sa Tab.3. su sledeće:

$$Q_{u5} = 299,29 \cdot 0.5 = 149,64 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^2} \qquad Q_{u8} = 299,29 \cdot 0.615 = 184 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^2}$$

$$Q_{u6} = 299,29 \cdot 0.545 = 163,11 \quad \frac{MJ}{m^2} \quad Q_{u9} = 299,29 \cdot 0.642 = 192,14 \quad \frac{MJ}{m^2}$$

$$Q_{u7} = 299,29 \cdot 0.588 = 171,48 \quad \frac{MJ}{m^2} \quad Q_{u10} = 299,29 \cdot 0.666 = 199,32 \quad \frac{MJ}{m^2}$$

Ekologija sagorijevanja

Neki gasovi zadržavaju se u atmosferi obrazujući "štit" koji propušta sunčeve zrake koji zagrijavaju i površinu Zemlje i atmosferu. Kao posledica zagrijavanja, sa površine Zemlje emituje se infracrveno zračenje. Dio zračenja prolazi kroz atmosferu, dio biva reflektovan od strane gasova staklene bašte, a dio biva apsorbovan. Zbog apsorpcije zračenja od strane gasova staklene bašte, dolazi do ponovnog emitovanja zračenja prema Zemlji. Ova pojava poznata je kao efekat staklene bašte, a njena posledica je zagrijavanje površine Zemlje i nižih slojeva atmosfere.

Najzastupljeniji gasovi staklene bašte su: ugljendioksid CO₂, metan CH₄, azotsuboksid N₂O i perfluorkarbonati HFC/PFC/SF₆. Najzastupljeniji gas staklene bašte je ugljendioksid čija je koncentracija u vazduhu porasla 31% u odnosu na 1750. godinu. Oko 98% emisije ugljendioksida potiče od sagorijevanja fosilnih goriva.

Sva goriva u istoj mjeri ne doprinose isto emisiji ugljendioksida. Prema različitom hemijskom sastavu, različite su i emisije nastale kao posledica sagorijevanja različitih goriva za ostvareni isti toplotni efekat. Da bi se uporedile količine emisije različitih goriva uvodi se koeficijent emisije ugljendioksida KCO₂, koji predstavlja masu emitovanog ugljendioksida u atmosferu svedenu na jedinicu energije. Koeficijent emisije CO₂ se računa prema:

$$KCO_2 = 3,67 \frac{g_c}{H}$$

gdje su:

- 3,67 stehiometrijski koeficijent
- g_c maseni udio gorivog ugljenika u gorivu
- H toplotna moć goriva u MJ/kg.

U sledećoj tabeli su dati koeficijenti emisije ugljendioksida različitih goriva.

Tab.4. Koeficijenti emisije ugljendioksida različitih goriva [6]

Gorivo	Emisija, kgCO ₂ /GJ
Biomasa	109,6
Treset	106
Kameni ugalj	101,2
Mrki ugalj	97,09
Lignit	96,43
Dizel	77,4
Sirova nafta	74,1
Kerozin	73,3
Benzin	71,5
Tečni naftni gas	63,1
Prirodni gas	56,1

Biomasa spada u obnovljivo izvore energije i kao takva smatra se za CO₂ neutralnu. Prilikom sagorijevanja biomase emituje se tačno onoliko ugljendioksida koliko približno veže procesom fotosinteze u toku rasta pa je u tom smislu koeficijent emisije CO₂ jednak nuli. Međutim ovo važi kada sječu šume prati pošumljavanje, jer se u suprotnom suvaja koeficijent emisije kao u tabeli.4. Kao najpovoljnije gorivo u smislu ekološke pogodnosti je prirodni gas koji ima najmanji koeficijent emisije ugljendioksida za isti ostvareni toplotni efekat.

Pošto je CO₂ najznačajniji gas staklene bašte u daljem radu za dati primejr izolacije zgrade sa stiroporom biće izračunata smanjenja emisija CO₂ sa ovim postupkom.

Smanjenja emisija CO₂ po kvadratnom metru izolacije zida za dati objekat naveden u radu kao primjer

Ukoliko iskoristimo Tab.4. sa koeficijentima emisije CO₂ i uštede u energiji prethodno izračunate za različite debljine izolacije od 5 do 10 cm imaćemo da se smanjenje emisije CO₂ po metru kvadratnom izolacije kreće u sledećim granicama.

Za ogrevno drvo ukoliko sječe šume ne prate pošumljavanje, smanjenje emisije CO₂ po kvadratnom metru za debljinu stiroporne izolacije od 5cm i 10cm je:

$$(\text{CO}_2)_5 = 109,6 \frac{\text{kgCO}_2}{\text{GJ}} \cdot 149,64 \cdot \frac{10^6}{10^9} = 16,4 \text{kg}, \quad (\text{CO}_2)_{10} = 109,6 \frac{\text{kgCO}_2}{\text{GJ}} \cdot 199,32 \cdot \frac{10^6}{10^9} = 21,85 \text{kg}.$$

Za mrki ugalj sledeće su vrijednosti smanjenja emisija CO₂ po kvadratnom metru za debljinu stiroporne izolacije od 5cm i 10cm je:

$$(\text{CO}_2)_{10} = 97,09 \frac{\text{kgCO}_2}{\text{GJ}} \cdot 149,64 \cdot \frac{10^6}{10^9} = 14,52 \text{kg} \quad (\text{CO}_2)_{10} = 97,09 \frac{\text{kgCO}_2}{\text{GJ}} \cdot 199,32 \cdot \frac{10^6}{10^9} = 19,35 \text{kg}$$

Zaključak

Povećanje energetske efikasnosti ugradnjom savremenih izolacija na zidove stambenih objekata i privatnih kuća ima višestruki efekat u ekonomskom i ekološkom pogledu. Postavljanjem stiroporne izolacije značajno se smanjuju potrebe za toplotnim fluksom potrebnim za održavanje projektnih temperaturu u objektu u toku grejne sezone. Samim tim, pošto se smanjuju potrebe za toplotnim fluksom smanjuje se i potreba za energijom, ovo direktno upućuje na smanjenje štetnih emisija prilikom sagorjevanja koje se oslobađaju u okolinu i pri tome je zagađuju. Zbog pojave efekta staklene bašte i posledica izazvanih globalnim zagrijavanjem, vrlo je značajno razmišljati o mogućnostima smanjenja emisija štetnih gasova prilikom sagorjevanja. Ovaj način prilikom ugradnje stiroporne izolacije na zidove objekta je indirektan put smanjenja štetnih emisija kroz smanjenje potreba za energijom za zagrijavanja objekta. Pošto je CO₂ najzastupljeniji gas staklene bašte sa učešćem od oko 83% onda je i vrlo uticajan na pojavu globalnog zagrijavanja i zato su u radu date mogućnosti smanjenja emisije CO₂ po metru kvadratnom ugrađene stiroporne izolacije za različite debljine stiropora.

Literatura

1. www.austrotherm.com
2. <http://www.energetska-efikasnost.undp.hr/index.php>
3. www.jub.ba
4. Glavni projekat za stambenu zgradu P+4 OOUR-a, Standard Inženjering Sarajevo (12. 1981), Han Pijesak, Republika Srpska
5. B. Todorović Projektovanje postrojenja za centralno grejanje, Mašinski fakultet Beograd, 2005
6. [http://www.rgf.rs/predmet/RO/VII%20semestar/Sagorevanje/Predavanja/12Ekologija%20sa
gorevanja.pdf](http://www.rgf.rs/predmet/RO/VII%20semestar/Sagorevanje/Predavanja/12Ekologija%20sa%20gorevanja.pdf)



PHOTOCHEMICAL ACTIVATION OF AIR POLLUTANTS, RELATED TO THE PRESERVATION OF CULTURAL HERITAGE.

Ivan Juranić¹

¹University of Belgrade, Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia
ijuranic@chem.bg.ac.rs

Abstract

It is well known that the exposition to air and weather markedly enhances derogation of all artifacts. In this report, the contribution of light (particularly sunlight) to marked speed-up of the oxidation and other changes by exposition to atmosphere will be analyzed. Five major mechanisms of the effect of insolation can be identified:

1. First is a trivial one – the heating effect which enhances all chemical processes. 2. Photoexcitation of material from which the item is made, turning it more reactive toward air oxygen (and to other present substances). 3. Sensitization of oxygen by excitation to singlet state in which it is extremely reactive, and can react even with inert materials. 4. Photochemical transformation of volatile organic compounds (VOC), primarily aldehydes and ketones, that can with oxygen yield organic acids and hydroperoxides which definitely harm majority of materials. 5. In contact of oxygen and another material, upon the absorption of light quanta, a charge transfer process can occur, giving yield to pairs of ion-radicals, which further can be transformed in various reactive products.

Key words: Photooxygenation, Chemical mechanisms, Air pollutants

Introduction

Derogation of all items exposed to atmospheric condition is a well known fact. Under 'atmospheric conditions' we understand a number of particular influences: Outside temperature, availability of molecular oxygen, moisture, air pollutants.... One least systematically studied effect is the insolation. Insolation is a measure of the exposition to the sunlight. And can affect the essentially all materials in, at least five, different mechanisms. Every mechanism has variants specific for particular substances, or combination of substances. Here we shall discuss five different mechanisms for interference of sunlight with various materials.

Discussion

Effect of heating. This is a trivial one, because heat always accelerates the chemical reaction. This aspect will not be further discussed here.

Photoexcitation of target molecules. Presence of aromatic ring and double bonds, particularly polar double bonds ($>C=O$, $>C=N-$, $-N=O$; *etc.*) in molecule is the basis for efficient absorption of light quanta in visible and near-ultra violet range. Energies of these quanta match the energy of the majority of chemical bonds. Absorption of light quantum promotes the

molecule in the excited state. In essence, one electron from filled orbital is promoted in one empty antibonding molecular orbital. Formerly paired electrons are now two single electrons, which can be in singlet (antiparallel spins) or triplet (parallel spins) state.

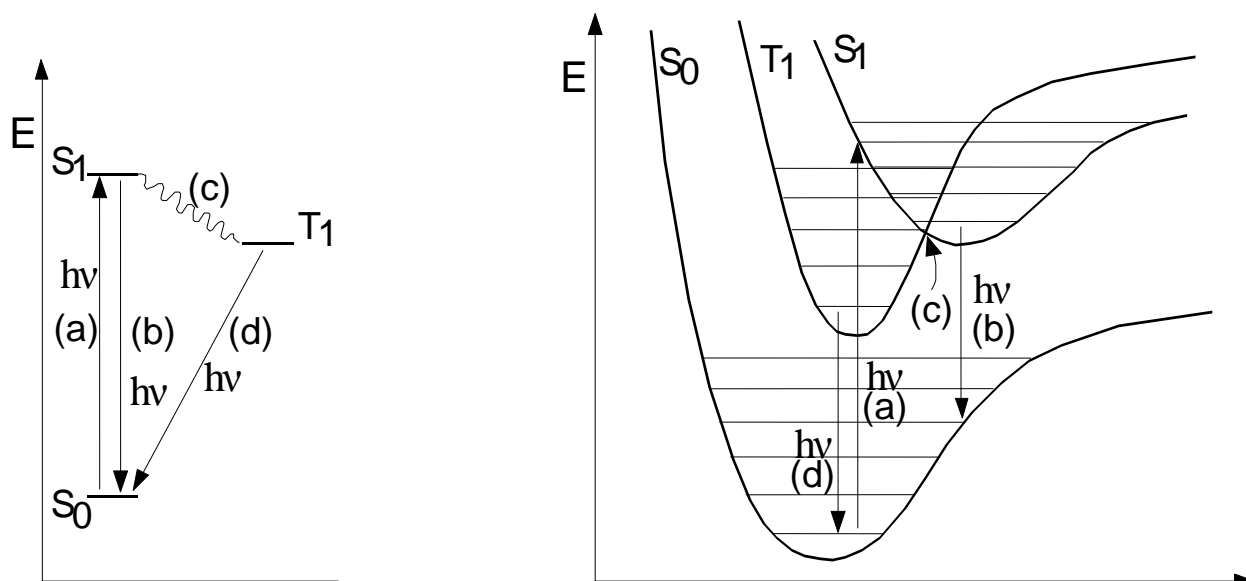


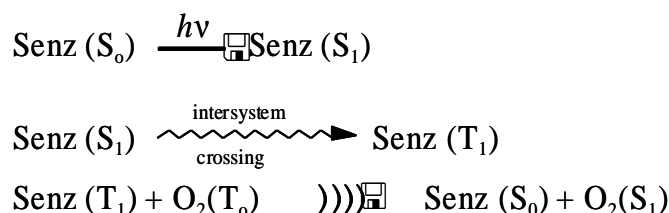
Figure 1. Schematic representation of electronic states of molecule, (a) light absorption, (b) fluorescence, (c) intersystem crossing, (d) phosphorescence

An excited molecule is very rich in energy, and has several modes for the relaxation. Since almost all molecules are in singlet ground state, normally the primary photophysical process populates excited singlet state. This state has a short life-time and the major secondary process is emission of photon and the transition in ground state. Part of molecules (through the spin-orbit coupling mechanism) undergoes so called intersystem crossing, giving more stable triplet excited state.

Because of the mismatch of spin states among ground and excited triplet state, this one has much longer life-time. It can decay at much slower rate and this type of photoemission is known as phosphorescence. The relative long life of triplet gives opportunity to undergo the chemical change. The most common types of chemical transformations are addition to other molecules,¹ rearrangement, and fragmentation. All these processes yield highly reactive intermediates. Molecular oxygen, present in the air, readily reacts with photoexcited molecules, and end products are oxygenated molecular species, as hydroperoxides, acids, and other.² It's well known that such species can harm any surface in contact with them.

Sensitization of oxygen in excited singlet state, in which it is extremely reactive, and can react even with inert materials. As sensitizers serve the molecules which efficiently absorb the light, and easily populate triplet excited state. Energy transfer between molecules which causes the

change of the spin multiplicity (e.g., singlet to triplet) has very low probability. But, the simultaneous change of the multiplicity of both molecules has no such constraint, because overall spin state of the system does not change.³



Many organic and coordination compounds work as triplet sensitizers. The major products of singlet oxygen are oxygenated compounds with high potential to oxidize other compounds and materials.

Combination of air pollutants, oxygen and light gives rise to, so called 'photochemical smog', which is recognized as a big problem in inhabited and industrialized areas with heavy traffics. Complex secondary reactions induced by sunlight are the major source of ozone in lower atmosphere, and it raises serious concerns about its influence to health.

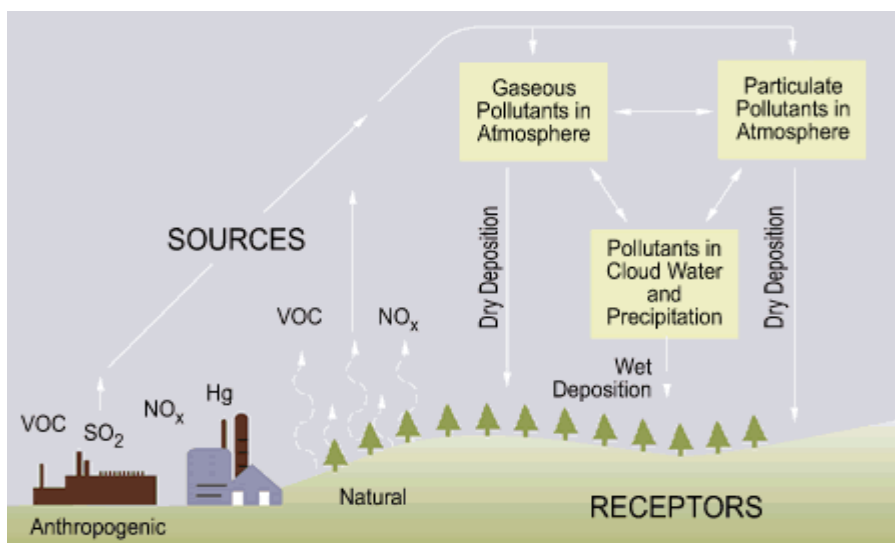


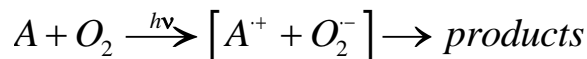
Figure 2. Circulation of pollutants in the AIR⁴

Not only anthropogenic pollution is a source of reactive species in air. The numerous natural sources emit volatile (mostly organic) compounds to atmosphere. All living beings produce a variety of volatile organic compounds (VOC) which are constantly present in the troposphere.

The emission of organic compounds from plants contains in a high extent the various photoactive compounds, aromatics, aldehydes, ketones, etc... (almost all fragrances from plants). The photochemodynamics of these compounds has been studied recently.⁵

In contact of oxygen and another material, upon the absorption of light quanta, a charge

transfer(CT) process can occur, giving yield to pairs of ion-radicals. Although this is the least studied mechanism of photooxidation, it is completely acceptable in theory.⁶ It can account for numerous instances of nonsensitized photooxygenations.⁷



The reliability of the CT mechanism can be justified by the following considerations.

The formation of radical-ion pairs is well known in the photochemistry of singlet exciplexes.⁸ The wave function for the excited state is described as:

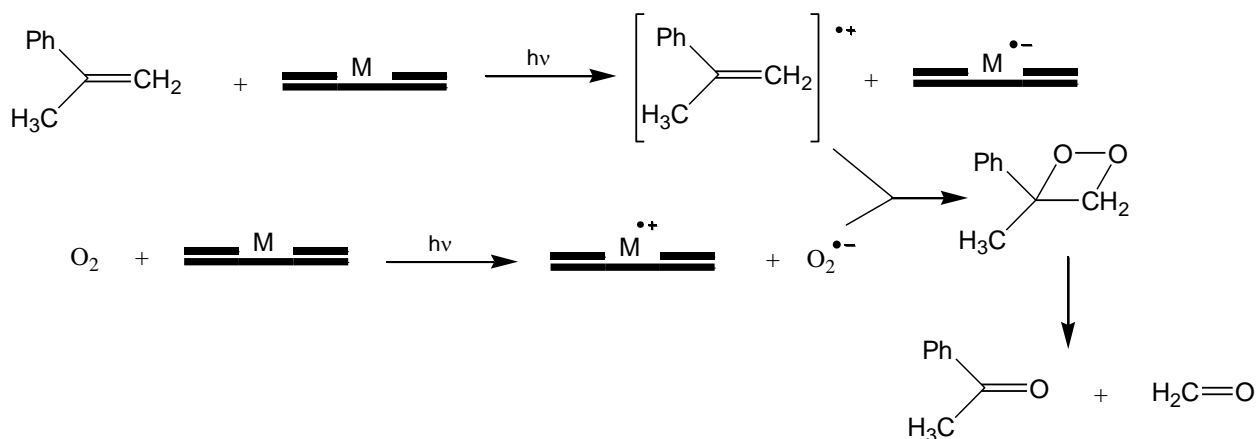
$$\Psi = c_1(A^*D) + c_2(AD^*) + c_3(A^+D^-)$$

Triplet exciplexes can be treated in the same way, but c_1 and c_2 are always much smaller than c_3 .

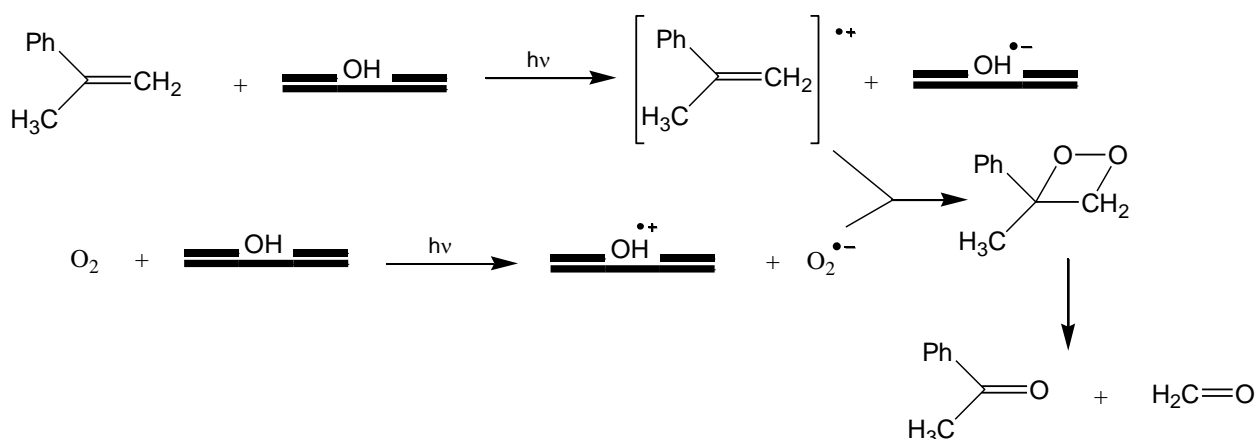
In the ground state of the substrate-oxygen complex, the only attraction is due to the London forces. Namely, in the triplet state the exchange interactions are repulsive.⁹ The result is that in the ground state only a loose encounter complex can be formed between substrate and oxygen, having very short life time. Repulsion potential is practically the same in the excited triplet state as in the ground state. MNDO calculations¹⁰ show that the last energy transition in the $X \cdots O_2$ complex is between HOMO, which is practically completely located on substrate moiety, and one of the SOMO orbitals on oxygen. In this way, the excitation is accompanied by the practically complete electron transfer from the substrate to oxygen. Excited states have a highly dipolar character and the two moieties, although not covalently bonded, are mutually attracted by a strong electrostatic force. The potential energy curve for the excited triplet state can be evaluated by superposition of the ground state repulsive potential and electrostatic attraction of two moieties. The depth of the PE minimum for the excited state is estimated as more than 100 kJ/mol. This can account for the considerably high stability of oxygen-substrate exciplex. It provides a relatively long lifetime, enabling different relaxation paths, such as the spin flip, hydrogen ion migration, etc. Oxygenations in the dark are also well known.¹¹ The mechanism outlined above can also be valid for these oxygenations if it could be proved that nonpolar and CT PE curves cross not far from the equilibrium distance for nonpolar structure.

The actual reaction rate inherent to this mechanism is very low because it comprises a three body (substrate and oxygen molecules and photon) collision, which is a very rare event. It can become more plausible if the concentrations of pollutant molecules and/or oxygen is elevated. The surfaces of dispersed particles or artifacts can serve as adsorbent on which the contact between various molecules is very probable.

A specific case of Lewis acid catalyzed photooxygenation was found when the photolysis of olefins adsorbed on silica or alumina was studied.¹² Here, the surface of the adsorbent serves as the charge-transfer mediator for the catalysis of oxygenation. Two mechanisms are outlined: For acidic solids:



For basic solids:



When 1,1-diphenylethylene, and its derivatives were used as substrate, Ph_2CO and corresponding epoxides were obtained.¹³ A study on the photooxidation of organic impurities in water using thin film of titanium dioxide was reported¹⁴ as a possible efficient method for the purification of water. Almost the same mechanism was proposed for the photoactivated reaction of CO with O_2 on a silica gel surface.¹⁵

Conclusion

The light can markedly promote the processes of the ruination of artifacts. Particular role of light is in process of photooxygenation, which can happen through number of mechanistic paths. The most general mode of photooxygenation is the CT absorption of light quanta by molecules adsorbed on the solid surface and in contact with oxygen. The protection of artifacts must involve the removal of pollution (both natural and anthropogenic) and protection against exposure to light.

Acknowledgment: This work was supported by the Serbian Ministry of Science and development, Grant N° 172035

Referencces

- ¹ R. D. Small, J. C. Sciano, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 4512
- ² C. W. Shoppee, J. Chem. Soc. Perkin, Trans. 2(1985) 45
- ³ C.S.Foote, Accounts Chem. Res. 1, 104 (1968); C.S.Foote & S.Wexler, J. Am. Chem. Soc. 86, 3880 (1964).
- ⁴ <http://www.epa.gov/airmarkets/acidrain>
- ⁵ Jovan Tadić, Ivan Juranić, Geert K. Moortgat, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 143 (2001) 169–179; Jovan Tadić, Ivan Juranić, Geert K. Moortgat, Molecules 2001, 6, 287–299; Jovan Tadić, Ivan Juranić, Geert K. Moortgat, J. Chem. Soc., Perkin Trnas. 2. 2002. 135-140
- ⁶ I.Juranić, H.S.Rzepa, MinYan Yi, J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2, 1990, 877-883
- ⁷ I. Juranić, J. Serb. Chem. Soc. 53 (12) 647-661 (1988)
- ⁸ T. Miyashi, M. Kamata, T. Mukai, J. Am. Chem. Soc.,109 (1987) 2870; J. Mattay, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 825
- ⁹ E. C. Lim, Acc. Chem. Res. 20 (1987) 8
- ¹⁰ I. Juranić, 1st Yugoslav Symposium on Molecular Sciences, Zagreb 1986, Book of Abstracts, p. 163; I. Juranić, M. Dabović, Collision Dynamic of Clusters and Long-lived States, Brioni 1986, Book of Abstracts, p. 13
- ¹¹ T. Kametani, K. Takahashi, T. Ohsawa, M. Ihara, Synthesis (1977) 245; A. Nishinaga, T. Itahara, K. Nakamura, T. Matsuura, A. Rieker, J. Bracht, H. J. Lindner, Tetrahedron 34 (1978) 3037; F. Toda, N. Dan, K. Tanaka, Y. Takehira, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4529; A. Huth, H. Straub, E. Mueller, Liebigs Ann. Chem. (1973) 1893; P. J. Machin, A. E. A. Porter, P. G. Sammes, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1973), 1404; H. D. Becker, T. Elebring, J. Org. Chem. 50 (1985) 1319; R. Criege, G. Lohaus, Chem. Ber. 84 (1951) 219
- ¹² Ch. Aronovich, Y. Mazur, J. Org. Chem. 50 (1985) 149; J. V. Sinisterra, J. M. Marinas, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 4971
- ¹³ T. Kanno, T. Oguchi, H. Sakuragi, K. Takumaru, Kokagaku. Toronkai Koen Yoshishu (1979) 212
- ¹⁴ R. W. Mathews, J. Phys. Chem. 91 (1987) 3328
- ¹⁵ A. Ogata, A. Kazusaka, M. Enyo, ibid. 90 (1986) 6201.



HEAVY METALS IN THE WATER OF HYDRO-ACCUMULATION MAVROVICA – EASTERN MACEDONIA

¹Orce Spasovski, ¹Trajce Mitev

¹Faculty of Natural and Technical Science, Goce Delcev University, Goce Delcev 89, MK-2000,
orce.spasovski@ugd.edu.mk, trajce.mitev@ugd.edu.mk

Abstract

In this paper the results and conclusions from the researches of the pollution of the water with heavy metals in the drain-basin of Mavrovica hydro accumulation are given. With our analysis, there is an effort made to see the real conditions in the examined area, and to determine the position of presence of heavy metals in the water of the above mentioned accumulation. The samples of water were taken from several places from the hydro-accumulation, and the same are representative and suitable for the condition of the area. The analysis of the taken samples was made in the frames of one sequence of analysis of the instrument Atomic emissive spectrometry, with inductive harnessing plasma (AES-ICP). From the last examinations of contaminated areas, as our area of interest, we can notice that the following group of elements should be kept track of: Mn, Fe, Al, Pb, Zn, As, Cd, Cu, Ni, Co, Ag, Cr, Ti with the possibility of several elements that will show higher concentrations of MAA (maximum allowed amounts).

After the analysis and interpretation of the data, the assumptions were confirmed for increased values of the following metals: Al, Mn, Fe, Zn, As, Cd, Cu.

Increased concentrations of some of the metals very often were several times above the maximum allowed concentrations.

Key words: heavy metals, pollution, AES-ICP, hudro-accumulation, Mavrovica, increased concentrations, water, maximum allowed concentrations.

Introduction

The pollution of the living environment in the past several decades is a subject on which is given minimal attention, but in the last few years this subject has priority meaning. From big importance is the problem for the presence of the heavy and toxic metals in the water. It is necessary to appoint the presence of the metals – contaminants in the drinking water. Actualizing this question it must to be appointed that water supplying with drinking water in Sveti Nikole in the last period is done exceptionally trough hydro-accumulation Mavrovica.

Because of the suspicious quality of the water from the above mentioned accumulation, in 2003 an act was brought out for forbidding for usage of the water from this accumulation as a drinking water. Having in mind this fact, the necessity of one more studios analysis of the quality of the water from the accumulation has showed.

In the nearby surrounding of the above mentioned area there are numerous agricultural surfaces, that are used for manufacturing different agricultural cultures. Past investigations from geological-geochemical and ecological aspect are showing the potential possibilities for natural pollution in the examined area. Even more significant reason for accomplishing this theme are more and more rigorous legal measurements for the quality of the living environment in which the people from this region live, stay and work.

In the studying of the chemical and geochemical characteristics of the water from hydro-accumulation Mavrovica and it's near surrounding a small number of explorers have taken part.

The data base that are concerning the problems that are the subject of this examinations can be appointed in the thesis of Spasovski and others [8,9,10], Rakicevic and others [7], Guzelkovski[3], Karajovanovic and others [5-6], Dumurdjanov and others [4].

The space that was a subject of the research embraces the area of hydro-accumulation Mavrovica which is placed about 4 km North-east from Sveti Nikole. (Picture 1)



Picture 1. Map of Republic of Macedonia with specified location of the researched area.

Material and methods

In the frames of the foreseen investigations, there are basic field activities done, that are consisted of preliminary following of the field with topographic determinations of the points of appropriation, and determination of the profile lines in which the water samples will be taken. In the frames of this phase the field that embraces the space of the mentioned accumulation was cultivated.

The starting phase of the determination was consisted of taking samples of water from the above mentioned points. Taking the water samples was from the middle of the accumulation in appropriate clean plastic dish (plastic bottle of 1 l). It is necessary to mention that during taking the samples from the water, their filtration is done at the same time, trough filtration trough filter paper with width of the holes of 45 μm .

Before closing the dishes acidifying is done with 0.4 ml from 50% nitric acid (HNO_3). This measure of caution is done to prevent deposition of the metals on the walls and in the bottom of the dish. Taking the samples was with exact determination of the points of determination with the help of topographic map in proportion 1: 20 000. The laboratory examinations are consisted of analysis of taken samples with the method AES-ICP and interpretation of the gained results.



Picture 2. Look of the hydro-accumulation Mavrovica

Results and discussion

In the frames of the foreseen examinations the samples from the water from the periphery and the middle parts of the accumulation were taken.

The results gained for the contents of the heavy metals in the water from hydro-accumulation Mavrovica are given in Table 1.

To get more complete impression for the concentration of the analyzed elements in the water samples taken from hydro-accumulation Mavrovica, in the further examinations will be thoroughly presented and commented the data gained with the examinations.

In the same table the standards for the content of the analyzed elements in the water are given, with aim to compare the gained results with the standards.

On the base of the data shown in Table 1, certain notes can be given for the presence of the certain heavy metals in the water from her influents, and also an opinion for the reasons for the causes that contribute for the increased contents of the certain metals.

Calcium – in the samples taken from the hydro-accumulation Mavrovica is shown in contents lower than maximum allowed concentrations. Highest values for calcium are consisted in the sample Mv-3 (77.16), and lowest values we have in the sample Mv-1(64.10)

Magnesium – unlike calcium in all the samples is shown in amounts lower than maximum allowed concentrations. Highest values are consisted in the sample Mv-3 (18.33 mg/l).

The data for the iron (Table 1) are showing its small presence in the biggest number of the analyzed samples and values lower compared to maximum allowed. In the samples Mv-2 and Mv-3 the iron is shown in higher concentrations (0.074 and 0.056 mg/l) but anyway they are lower than maximum allowed.

Aluminum presents biggest contaminate of the whole examined area. In the samples of water taken from the hydro-accumulation during the examination, the values that are gained are higher than maximum allowed concentrations.

The values gained for the aluminum in the samples from the water from hydro-accumulation Mavrovica are moving in the limits from 0.51 mg/l (Mv-1) to 0.72 mg/l (Mv-3).

Former examinations made for the content of aluminum in the sediments, has shown values higher 100 times, which shows that the level of the aluminum presence in the researched area is high, but because of its geochemical characteristics and pH of the water, the same is sediment.

Table 1: Concentrations of heavy metals in the samples of water from hydro-accumulation Mavrovica and standards in (mg/l)

Elements	Oznakanaprobite					Srednavrednost
	Mv-1	Mv-2	Mv-3	Mv-4	Mv-5	Sr
As	0.078	0.005	0.005	0.008	0.005	0.028
Stand	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Se	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.0057
Stand	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ag	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.0025
Stand	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Al	0. 51	0.55	0.72	0.57	0.52	0. 574
Stand	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Ca	64.10	71.96	77.16	66.25	66.39	69.865
Stand	200	200	200	200	200	200
Ni	0.005	0.005	0.005	0.007	0.005	0.007
Stand	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Mn	0.001	0.001	0.061	0.06	0.001	0.002
Stand	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Fe	0.0069	0.074	0.056	0.010	0.007	0.0429
Stand	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Cr	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Stand	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Mg	14.67	17.00	18.38	15.38	15.18	17.886
Stand	150	150	150	150	150	150
Zn	0.004	0.005	0.006	0.003	0.003	0.006
Stand	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cu	0.002	0.001	0.005	0.002	0.008	0.0041
Stand	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Pb	0.005	0.005	0.005	0.005	0.0019	0.004
Stand	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cd	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Stand	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Co	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Stand	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
pH	6.93	6.91	6.92	6.91	6.93	

The Zinc does not presents contaminate of the researched area. The values gained for the zinc (Table 1) are confirming its presence in the researched area, but they are significant lower compared to the maximum allowed.

Manganese is seen in all of the analyzed samples from which in 3 (Mk-1, Mk-2 and Mk-3) with lower values, and in 2 samples (Mk-3 and Mk-4) with values higher than maximum allowed. The gained values for the manganese during the research are confirming its presence in the area.

Nickel, cobalt and cadmium are seen in all of the examined samples, but with values lower than maximum allowed concentrations.

Cuprum, plumbum and chrome are seen in all of the examined samples, and are in concentrations lower than maximum allowed concentrations and don't represent contaminates of the studied area.

Conclusion

According the results that are gained from the chemical researches, for the contents of the heavy metals in the water from hydro-accumulation Mavrovica, it can be concluded that a certain group of elements (Al, Mn, Fe) in most of the examined samples are gained values higher than maximum allowed concentrations, other group of elements (Ni, Co, Cd, Zn) are seen in lower concentrations but still close to the standard values, and third group of elements (Cu, Pb, Cr) are showing much lower values than maximum allowed concentrations. Surveys indicate that there is a law of the distribution of element contaminants, or their continuous monitoring and gradually increasing in some samples. This way of matching element contaminants indicates presence of the analyzed elements in the water of the hydro-accumulation Mavrovica.

For the concentration of metals in the water influence has the geological composition of the studied area, geochemical characteristics of the elements contaminants, as well as pH and Eh factors.

The presented findings and conclusions are based on a relatively small number of examinations (total of 5 samples of water) but anyway reflect the presence of a certain group of elements contaminants. The obtained values for examined elements initiate a number of problems (examination of the watershed area of the hydro-accumulation Mavrovica, monitoring of the water in different time periods, examining the mineralogical and chemical composition of the environment through which the running water is passing) in order to understand the source of contamination and the impact of the elements contaminants on the living environment.

References

1. Alloway, B. J., and Ayres, D. S., 1963: Chemical Principles of Environmental Pollution, Blackwell Scientific Publications, London.
2. Appelo C.A. J., Postma, D., 2005: *Geochemistry, Groundwater and pollution*. 2nd Edition. A.A. Balkema, Rotterdam/Brookfield. pp 649.
3. Ѓузелковски, Д., 1997: Подземните води (издан) за решавање на водоснабдувањето на Република Македонија и нивна заштита, Институт-Геохидропроект, Скопје.
4. Думурџанов, Н., Христов, С., Павловски, Б., Иванова, В., 1976: *Толкувач за основната геолошка карта на Република Македонија за листот Штип, ОГК СФРЈ 1 : 100 000*, Геолошки завод Скопје;
5. Карајовановиќ, М., Хаџи-Митрова, С., Аранѓеловиќ, Р., 1975: *Основна геолошка карта на Република Македонија за листот Титов Велес. , ОГК СФРЈ 1 : 100 000*, Геолошки завод Скопје;
6. Карајовановиќ, М., Хаџи-Митрова, С., 1975: *Толкувач за листот Титов Велес, ОГК СФРЈ 1 : 100 000*, Геолошки завод Скопје;
7. Ракичевиќ, Т., Думурџанов, Н., Петковски, П., 1968: *Основна геолошка карта на Република Македонија за листот Штип , ОГК СФРЈ 1 : 100 000*, Геолошки завод Скопје;
8. Spasovski, O., Doneva, B., 2007: *Heavy metals in the water of the River Zletovska and the Vicinity*. 2nd Balkan mining congress, Belgrade.
9. Spasovski, O., Dambov, R., 2009: *Heavy Metals in the Water of the River Kalnistsanska and the Vicinity*. 3rd Balkan Mining Congress, Izmir-Turkey, pp. 667-671
10. Spasovski. O., Ristova, J., Mitev, T., 2010: *Heavy metals in sediments of Artificial Hydro Accumulation Mavrovica and Orejska Reka, Eastern Macedonia*. 15 th Congress of Geologists Serbia, With International participation, Belgrade, pp. 657-661.



NEGATIVE INFLUENCES ON THE LIVING ENVIRONMENT FROM THE MINERAL RAW MATERIALS EXPLOITATION

¹Orce Spasovski, ¹Trajce Mitev, ²Mile Iliev

¹Faculty of Natural and Technical Science, Goce Delcev University, Goce Delcev 89, MK-2000,

²Tondach Macedonia DOO – Vinica

orce.spasovski@ugd.edu.mk; trajce.mitev@ugd.edu.mk

Abstract

The mining activities are indicating large number of negative effects on the living environment. The nature of these negative effects depends from the mineral raw material that is exploited, and her further processing. The coal, salt, poly-metals (colored and noble) mines, and nuclear raw materials are the main polluters. The exploitation of building stone, architectonic stone, sand and grit stone although wider developed and numerous, is less significant from the chemical point of pollution.

Like the surface diggings, the underground diggings are under the sea surface, and very often big sewage capacities are needed to enable progress in the mining process.

The influence that mining activities have on the living environment is appearing almost in every phase of the mining cycle, from the preparation of the locality, through digging, separation and processing the ore.

Mining water are usually high mineralized, and are having low pH value (to 3), high contents of heavy metals like plumbum, zinc, cuprum, manganese, cadmium, cobalt, nickel, aluminum and sulfates. When water that leaks on the surface or underground, and in the same time expose the ore that contains sulfides, comes in contact with the air, sulfide acid is creating in the water, what is familiar as the natural process of creating mineral water (acetic water). The mining water polluted with heavy metals is endangering water resources, ground, people, building infrastructure that are near polluted environment. In this paper it will be shown, how the mining activity influence the water, air, environment and the appearance of noise.

Key words: Mining activity, living environment, pollution, water, air, ground, heavy metals, noise.

Introduction

The influence that the ore activities have on the environment, is showing in almost all of the phases of the ore cycle, from the preparation of the locality, through the digging, separation and ore processing, to evacuation of the water that is taken, with aim supplying the mine with water, separation and drainage of the water from the hydro accumulation.

The pollution of the living environment, that is consequence of the mining activities, includes pollution of the acid mining water, heavy metals, and chemical reagents from the process of the manufacturing, suspended materials and separated water from the hydro unavailing.

With the termination of the ore activities, the problem of the pollution does not stop; instead, it can last years after the mine closing. The problem with the abandoned mines happens after certain time from the closing of the mine and pumping the water from the mine. Underground water, which level with the pumping is relatively decreased, is starting to accomplish the original level. Then the water is overwhelming the mine and overflows through horizontal mining spaces in the river valleys and in to the rivers. The mining industry has significant role in the assemblage of the human activities, which influence negatively of the natural eco-systems. It is a

fact that this kind of influence is more obvious in the phase of preparation and manufacturing of the mineral raw materials, than in the phase of their obtaining. The influence of the exploitation of the mineral materials by the rule is exceeding the limits of the space in which the mines are, provoking changes in their closer and distant surrounding. Bad influences are different according their intensity and space desolation, aerap of the influence and the duration.

The result of these harmful influences is usually degradation of the total eco system, trough pollution and degradation of the field, water and air.

The harmful influences of the mine exploitation of the environment, depending from the media on which they have influence, generally can be classified in the following way: Influence on the water, that can be expressed trough change of the regime of the underground and surface water, as well in the zone of mining activity, what results with drainage of some of the springs and wells that are used for water supplying with drinking water, decreasing the fertility of the soil and descending of the field with possibility of migration of some harmful components, and also pollution of the surrounding underground and surface water flows.

Influence on the water

Generally, the influence of the mining activities on the underground and surface water surfaces is shown trough following aspects: change of their natural regime, in fact, increasing or decreasing of the water flow, change of the direction of the circuit lanes etc., change of the quality of the water-physical and chemical pollution of the water flows.

In the phase of exploitation the earlier accomplished natural drainage system can be disordered, and it can reflect very much in the mining spaces and their surroundings.

In the process of excavation of the mineral raw material, trough surface or underground exploitation comes to creating big open spaces and exposition of some easily reactive minerals. Additionally freshly opened surfaces are very liable on erosion, what as the result on which comes to significant increasing of the concentration of the hard particles, like sediments in the mining water.

This and similar appearances have direct influence of the water quality in the recipient water flows and the living things in them, initiating processes like reduction of the oxygen in the water, decreasing its transparency and blocking the basic processes of exchange of matters in the water eco-system. Usually it results with total destruction of the water living world and promotion of new animal species unusual for the mentioned areas. Usually that results with total destruction of the water living world and promotion of new unusual for that area animal species.

As a result of the contacts with easy reactive minerals, like sulfides, it comes to increasing of the water acid, and with that intensifying the processes of mobilization of metal ions and increasing of the metal concentration in the water.

Considering the connectivity of water flows and large mobility of this contaminates, trough the recipient water flows, the pollutions are reaching larger spaces that significantly exceed the borders of mining areas.

Additionally, mineralogical and chemical content of the dug minerals is to exist the potentiality from appearance of acidity or other chemical contamination of the water, like unique transport medium that appears in the zone of the mining activities.

Which is the influence of mining water and activities on the quality of living?

The mining water polluted with heavy metals is endangering water resources, the earth, people and buildings that are in the near surrounding of the jeopardized area. Most significant problems caused from this type of pollution and are directly connected to the quality of the life/health and security is:

- danger of the health connected with the presence of the toxic metals in the water,

- danger of the health which is result of the undone rehabilitation of the mining localities, and connected with inhaling and swallowing dirt carried by the wind from mining locality that is consisted of cadmium, plumbum, mercury, arsenic, antimony, silver, etc.,
- esthetical pollution of the water flows connected to the change of the color, and provoked from entering of hydroxide sols in the iron, cuprum, aluminum or arsenic, destroying the active life and enabling the use of this water flows for water supplying and recreation.
- endangering the health provoked from accidents with big proportions, like consequence of the leak of large amount of dirty mining water,
- danger provoked from the usage of these polluted water and soil for agricultural purposes,
- provoking faster corrosion of the equipment, building and concrete constructions.

How today the problem of the pollution with mining water and mining activities is seen in the environment?

The acid mining water is representing one of the most serious threats of the environment, but unfortunately they are treated like this very rarely. The practice in the South-Eastern Europe shows that special attention is dedicated to the water that is the product of the technological process of the separation from the mineral raw materials and polluted water from the mine remains. Some knowledge for the potential acidity and toxic of this water exists, but the practice and the literature shows that the neutralization of this water is used from the aspect of security of the workers in the mines, or the usage of the water for further usage. The effects of the flowing water of the eco-systems are not surveyed. It is an assumption that in Europe there are 10.000 active, closed or abandoned mines from which 5 to 10 billion of m³ of polluted mining water are leaking.

Dimensions and problems

Macedonia is reach with mineral raw materials and has large amount of significant locations. Most significant are the localities of plumbum, zinc, cuprum and nickel. The localities of non metal mineral raw materials are also outspreaded, but the raw material itself is characterized with large pureness. The complex political situation and the negative working have big influence on the mining process, which is put in very difficult situation. Bad managing and the lack of ecological awareness have put significant ecological problems. The active and abandoned mines are a potential danger for the environment and the health of the population, and also on the quality of life in those areas.

The dumping ground in Veles, where 850.000 tons of heavy metal waste lays, has caused pollution of the underground and surface water and the soil with heavy metals, sulfur acid and other polluters. The pollution from the leaking of the water from the hydro-slag in Probistip directly in Kiselicka river (picture 1), Zletovska river [6-7], Bregalnica and Vardar can be seen with bare eye. It is the same case with the water from Bucim[5] in Topolnicka river, Madenska river and Lakavica (picture 2), flowing water from Sasa in Kamnicka river [8-9](picture 3). Putting the dangerous waste in the yard of Topilnica in Veles, the contact of the acid mining water with the rocks that are consisted from sulfide minerals and heavy metals are entering into the underground and surface water and are provoking soil contamination.



Picture 1: Drainage of Kiselicka river under the new flotation hydro-slag Ozren



Picture 2: The look of Topolnicka river under hydro-slag and digging slag Bucim



Picture 3: Mining water from Sasa mine are directly flowing into Kamenickariver.

The influence on the air

With the pollution of the air with floating fractions of mineral dirt (solid particles), different dangerous fluids (SO_x, NO_x, CO) together with organic components, methane and other dangerous materials including radionuclide. With changes of the microclimate and creating of zones with specific microclimate, different from the surrounding area etc. With the noise as a special factor of pollution of the living atmosphere, from psychological and physical aspect.

The influence on the soil

With the change of the micro relief and the orography of the field, as result of what the landscape and the esthetical values are changing, of the zone embraced with the mining activities. Destruction of the stability of the natural orographic structures, as well as on the objects build on the land, as a result of the influence of the seismic effects from the operation of detonating, influences on the soil, water and air that are the basic carriers of the entire living world, are directly leading to changes and damages of biogenocenological cover in total. Actually it comes to degradation of the living and vegetable world, created from the nature, and the one created from the man.

Violating the stability of the natural orographic structures, and the objects build in the land, as a result of the action of the seismic effects, from the operations of blasting, the influences on the earth, water and air that are the basic carriers of the whole living world, are leading directly to changes and damages on the biogenocenological cover in total. Actually, it comes to degradation of the living and floral world, the one created by the nature and one created by man.

We must add the sociological changes and influences here.

Like we have mentioned before, the influence of the mineral raw materials digging, by surface or underground exploitation, is shown generally trough taking the agricultural land, change of pedological and geological content and change of the micro-landscape and orography of the field.

Digging the ground with strong intensity, with aim to come to the useful mineral component results with dislocation of enormous land spaces. The dislocation itself results with significant temporary and permanent changes of the landscape characteristics in these zones. These mining activities (which results with the change of the natural micro-landscape) are regulating the

creation of new artificial landscape forms, which are usually very different from the natural shapes.

These newly created shapes because of their difference with the natural shapes have direct influence on the microclimate conditions. Also the new orography is conditioning the development of the new eco-system, which will be different from the surrounding eco-systems, and even total opposite of them.

From the same importance are the esthetical characteristics of the newly created forms, especially in the cases when with the mining activities there are whole regions taken, with special natural and landscape values (national parks, the surroundings of the urbane zones etc).

Globally, the changes of the landscape have multifunctional and multidimensional influence of the embraced spaces and their surroundings.

Sometimes, the ore rocks itself are consisting some concentrations of certain damage gasses or elements, like: methane, radon, and some radioactive elements.

Usually these concentrations are very small and the amounts that are emitted in the shape of mineral dust or gasses during mining operations are small, but anyway additionally increase the air pollution.

Long-term exposure on their activity presents form of risk for appearance of respiratory diseases of the people and animals that are exposed, problems in the maintenance of the equipment, destruction the comfort and the security of the personal etc.

Noise

Under noise we understand every unwanted or unpleasant sound. The sound with high intensity, independent of can it be registered by sensed organs of the people or animals, can influence harmful on their organisms.

It influenced first on the central nerve system. Than trough it, it influence to the other organs (including the heart and blood vessels, endocrine glades etc.).

The noise like factor of negative influence on the living and working atmosphere with different intensity is a leading appearance almost in every technological operation in the mining industry. Because of that, and the fact that larger number of the mining operations is located near urbane communities, lately greater attention is dedicated to this problem, where big amount of technologies and techniques are accepted for their reduction for acceptable level.

Conclusion

Mining water are usually highly mineralized, and have low pH value (to 3), high contents of iron, cuprum, zinc, aluminum and sulfates. The pollution of the living environment which is a consequence of the mining activities embracing the pollution with acid mining water, heavy metals, chemical reactants from the manufacturing process, suspended materials and separated water from the hydro dumps.

The influence of the mining activities on the underground and surface water, is shown trough change of their natural regime, in fact trough increasing or decreasing the flow of water, change of the direction of the goal paths etc., change of the water quality, physical and chemical pollution of the watercourses.

The influence of the digging out the mineral raw materials by surface or underground exploitation on the land is shown generally trough taking over the agricultural areas, change of the pedological and geological content, and change of the micro landscape and orography of the field. The noise like factor of negative influence on the living and working atmosphere with different intensity is a leading appearance almost in every technological operation in the mining industry.

References

1. Alloway, B. J., 1990: Heavy metals in soils.
2. Chapman, D., 1996: Water Quality Assessments, 2nd Edition, Chapman and Hall, London,
3. Fairall, K., 2002: Chemistry of river water and sediments associated with mining in Macedonia, MSc project, Royal Holloway, University of London, Unpublished
4. Jonasson, I., 1997: Geochemistry of sediment/water interactions of metals, including observations on availability, In: Shear, Hand Watson, A (eds.), The Fluvial Transport of Sediment - associated Nutrients and Contaminants, Windsor, Ontario, pg. 255-271.
5. Spasovski, O., Dambov, R., Nikolova, M., Karanakova, R., 2007: Mine waters of the Bucim deposit and the effects on the human environment. 2nd Balkan mining congress, Belgrade.
6. Spasovski, O., Doneva, B., 2007: Heavy metals in the water of the River Zletovska and the Vicinity. 2nd Balkan mining congress, Belgrade.
7. Spasovski, O., Dambov, R., 2009: Heavy Metals in the Water of the River Kalnistanska and the Vicinity. 3rd Balkan Mining Congress, Izmir-Turkey, pp. 667-671
8. Spasovski, O., Mitev, T., 2009: Heavy metals in waters along the river Bregalnica in the part of hydroaccumulation Kalimanci to Kocani. XI YUCOR International Conference, "Cooperation of researches of different branches in the fields of corrosion, materials protection and environmental protection". Tara, Srbija, PROCEEDINGS., 273-277.
9. Spasovski, O., Spasovska, E., 2009: Surface and underground waters pollution in processing of Pb-Zn mine Sasa, M. Kamenica, R. Macedonia. Proceedings of X jubilee conference with international participation of the open and underwater mining of minerals, Varna, Bulgaria, pg 431-434.
10. Spasovski, O., 2009: The influences of exploration of coloured metals on the environment. Proceedings of X jubilee conference with international participation of the open and underwater mining of minerals, Varna, Bulgaria, pg 507-511.
11. Spasovski, O., Dambov, R., 2009: Possibilities for ground and surface water pollution from the lead and zinc ore processing in the Zletovo mines. Annual of the University of Mining and geology "St. Ivan Rilski", Vol. 52. Part II, Mining and Mineral processing, 175-178 pp.

M

MATERIALS
MATERIJALI



CHANGES IN MICROSTRUCTURE OF STEEL ČSN 15223.9 FROM BOILER DRUM AT POWER STATION MONITORED THE REPLICA METHOD

PROMENE U MIKROSTRUKTURI BUBNJA KOTLA IZRAĐENOG IZ ČELIKA ČSN 15223.9 PRAĆENE PRIMENOM METODE REPLIKA

Zorica Kovačević¹, Zoran Karastojković²

¹ Institute for Testing of Materials, Belgrade

² High Technical College, Belgrade

¹ Institut za ispitivanje materijala, Beograd

² Visoka tehnička škola strukovnih studija, Belgrade

zorica.kovacevic@institutims.rs; info@visokatehnicka.edu.rs

Abstract

Boiler drum from a thermo-power generation plant is exposed to elevated temperatures ($\approx 350^{\circ}\text{C}$) and relatively high pressure (up to 165 bar). Although the drum is made from a thick plate (over 80mm), some structural changes took place in a long servicing period. Here are monitored the micro structural changes in alloyed steel ČSN 15223.9 after approximately 15 years in service at elevated temperatures. The micro structural changes are monitored by using a replica method. A wide variety of changes or processes have registered in used steel during a periodically inspection of the boiler drum. Those changes are regarded as decarburization, graphitization, grain changes-usually growth, creep, corrosion damages, even appearance a few micro cracks. Micro cracks were shallow, trans crystalline and after their discovering they are immediately removed by grinding. Besides the micro cracks the creep behaviour is worthy for analysing the real state of the inspected material. The boiler drum is carefully monitored by taking the replicas both at base material (hot rolled plate) and in weldments. The results obtained by replica method are correlated to hardness values, which are measured at the same places where replica are taken. The coalescence of micro pores was found.

Key words: microstructure, changes, replica method

Izvod

Bubanj kotla jedne termo-elektrane izložen je povišenim temperaturama ($\approx 350^{\circ}\text{C}$) i relativno visokim pritiscima (do 165 bara). Iako je bubanj napravljen od debelog lima (preko 80mm), tokom dužeg perioda eksploatacije u njemu su uočene neke strukturne promene. Ovde su praćene mikrostrukturne promene u legiranom čeliku ČSN 15223.9 nakon oko 15 godina rada na povišenim temperaturama. Mikrostrukturne promene su praćene primenom metode replika. Tokom periodičnog pregleda bubnja kotla registrovane su razne promene u materijalu. Te promene su: razugljeničenje, grafitizacija, promene zrna - najčešće rast, pužanje, koroziona oštećenja, čak i nekoliko mikroprrsline. Mikroprrsline su plitke, transkristalne i nakon njihovog otkrivanja odmah su odstranjene brušenjem. Pored mikroprrsline ponašanje materijala usled pužanja je značajno za analizu realnog stanja. Bubanj kotla se pažljivo prati uzimanjem replika kako sa osnovnog materijala (toplo valjanog lima) tako i sa zavarenih spojeva. Rezultati dobijeni metodom replika su u korelacijihr` uqdcmrsl` ` suqcnbe, koja se meri na istim mestima gde se uzimaju replike. Uočena je i koalescencija mikropora.

Ključne reči: mikrostruktura, promene, metoda replika

INTRODUCTION

Production of electric current for a citizens and industry constantly has a rising level. Most of such energy is produced in thermo power generation stations. Every thermo power generation plant really represents a pretty complex structure. In thermo power station for heating and evaporating the water could be used coal, gas or nuclear energy. In this complex structure there are existing a numerous critical components/parts, indeed.

Here will be considered only a boiler plant, more precisely the boiler drum. Usually, the position of the boiler drum is at the top of boiler plant, as it was shown in Fig. 1. Many components from a such complex structure should be critical, especially after a years in service, in regime 0-24 h. From that, a periodical control has begun an obvious practice. Here will be analyzed some characteristic structures which were found during such periodical inspection of boiler drum material.

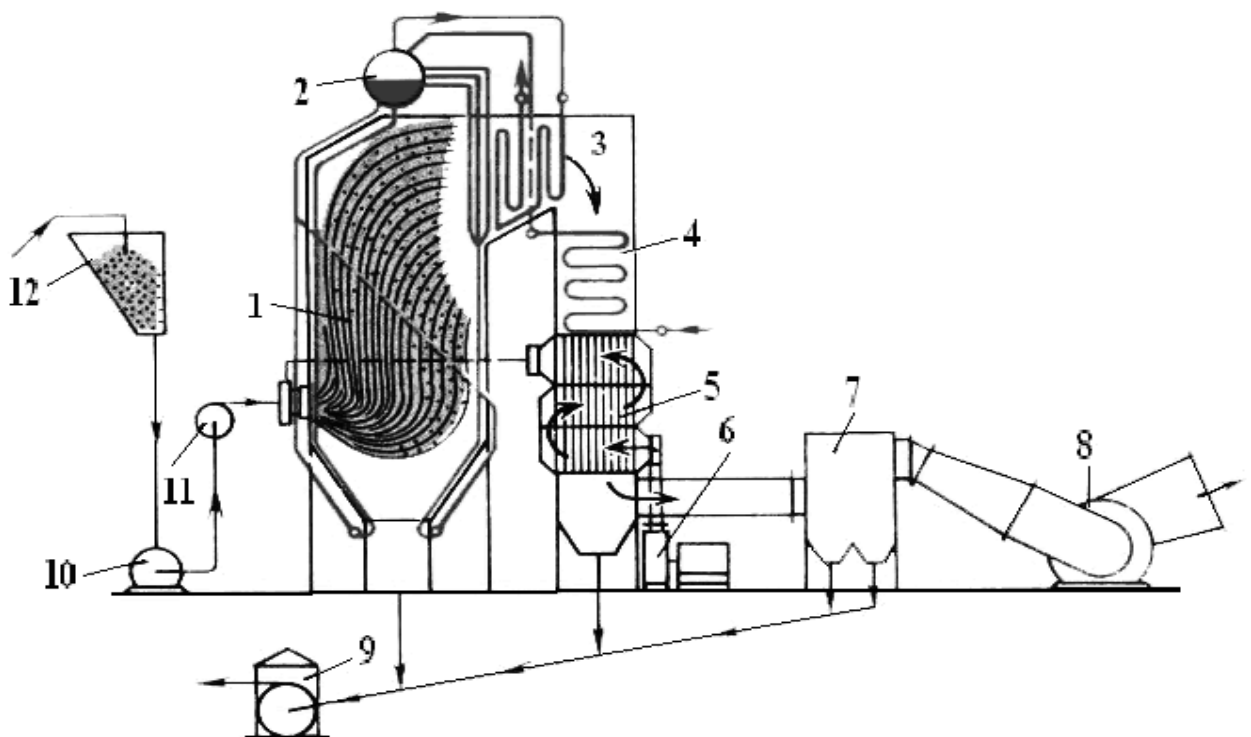


Fig. 1. Vertical cross section of one boiler plant

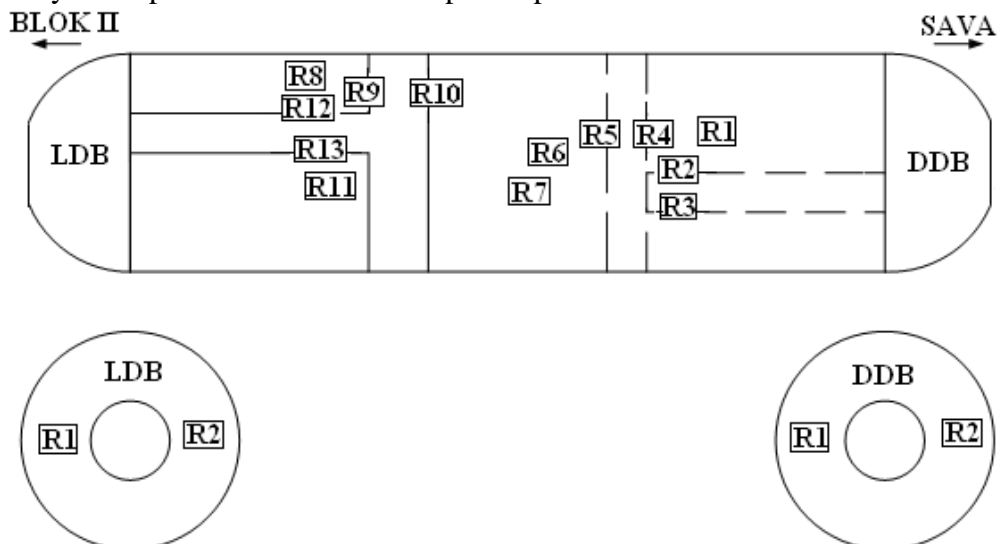
1– firebox; 2– boiler drum; 3– vapor overheating; 4– economizer; 5– air heater; 6–fan; 7– filter for gases; 8– chimney; 9– ash remover; 10– coal mill; 11– mill's fan; 12– coal stock

Construction of boiler and places of monitoring

The role of boiler drum is very important: in their inside always has to be a great amount of hot water-vapor for supplying the whole boiler plant. The boiler drum is closed cylindrical vessel, see Fig. 2. In this case, boiler drum a massive device: outer diameter is about Ø1800mm, length 17500mm. The boiler drum itself belongs to a structures with a heavy wall thickness: at cylindrical part the thickness is 84mm, while at the bottom sides (left and right) the thickness is 90 mm.

The importance of boiler drum function demands periodically inspection of material state, and for that purpose usually the replica method is used. The working temperature inside the boiler drum constantly is about 350°C, at pressure up to 165 bar. Those working conditions are

determined by conception of whole thermo-power plant.



*Fig.2. Sketch of boiler drum and places for replica monitoring
 LDB-left bottom side, DDB-right bottom side of the boiler drum
 R 1÷13 places for replica monitoring*

Boiler drum material

For boiler drum is used a steel for elevated temperatures (assigned as ČSN 15223.9), which chemical composition corresponds to data given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of steel ČSN 15223.9

Chemical composition, wt. %								
C	Si	Mn	P _{max}	S _{max}	Cr	Mo	Ni	Cu
0,17-0,23	0,15-0,40	1,20-1,60	0,040	0,040	≤0,020	0,30-0,50	≤0,25	≤0,30

The used steel belongs to a group of fine grain structural steels. As can be seen, the amount of chromium is kept at a low level, it means that this element is present rather as a trace element but not as an alloying element. The low content of chromium might be a reason for avoiding a strengthening effects in used steel.

EXPERIMENTAL RESULTS

Hardness measurements of base material

Elevated temperature servicing, especially in long time, can cause a material deterioration. One of the cheapest method for inspection the state of the material is the hardness testing. Here, the hardness values are measured at the same places (R 1÷13) where the replicas were taken. Hardness testing is provided by Brinell method, with ball-indentor diameter of 3 mm, for results see Table 2, 3 and 4.

Table 2. Hardness values at the cylindrical body of boiler drum

Positions for hardness measurements	Measured values, HB
R1	146
R6	142
R7	139
R8	164
R11	194

Table 3. Hardness values at boiler bottom sides

Positions for hardness measurements	Measured values, HB	
	R1	R2
DDB	164	168
LDB	174	170

Hardness measurements of weldments

The weldments are, however, of the great importance everywhere, also for boiler drum. The results of hardness measurements obtained from welds, at same positions as replicas were taken, are given in Table 4.

Table 4. Hardness values at weldments

Positions for hardness measurements	Measured values, HB				
	BM	HAZ	WM	HAZ	BM
R2	160	212	188	/	/
R3	/	/	188	180	162
R4	164	232	260	/	/
R5	/	/	260	236	158
R9	188	218	230	/	/
R10	/	/	230	218	168
R12	/	210	200	/	/
R13	/	/	200	190	190

BM-base metal; HAZ-heat affected zone; WM-weld metal

Results of hardness measurements indicate that some slightly changes into the structure of boiler drum metal were happened.

Microstructure of base material

The most visible effects of possible structure changes are those from microstructure monitoring. Here the microstructure changes are monitored by using a replica technique. Typical microstructures are shown in figures as follow. One of the representative structure of boiler drum at cylindrical body is shown in Fig. 3a). The slightly different microstructure is found at the bottom side of the boiler drum (LDB or DDB position from Fig. 2.) as it's shown in Fig. 3b).

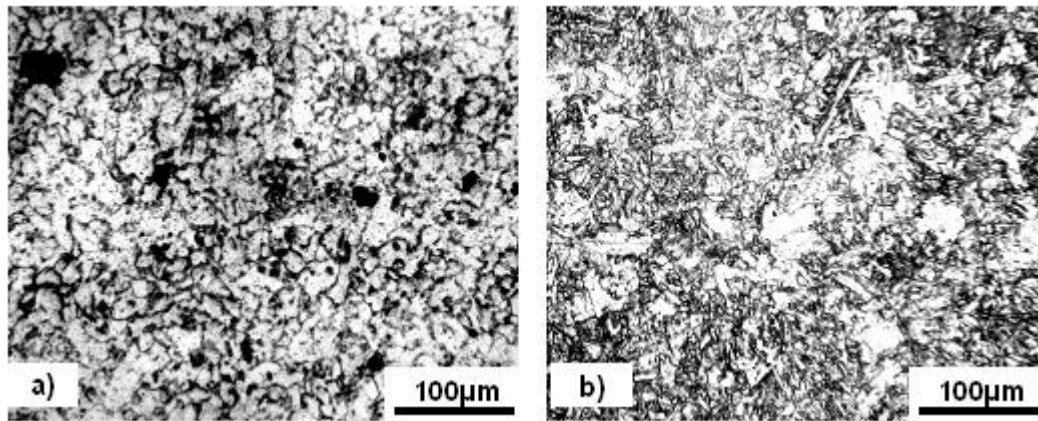
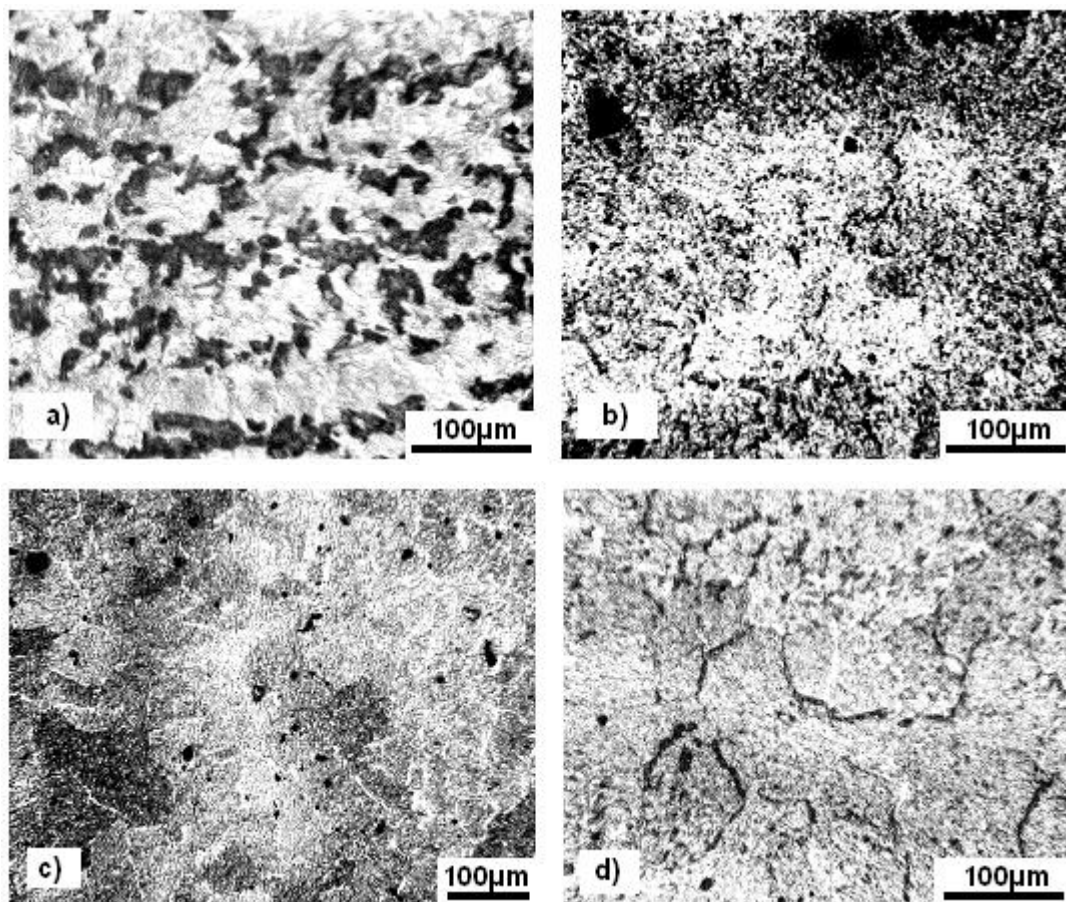


Fig. 3. Microstructure of boiler drum at: a) cylinder body and b) boiler side

Some characteristic changes in microstructures in steel ČSN15223.9, from which is made a boiler drum, here are shown as they were recorded by using the replica method.

Microstructure of weldments

The body of boiler drum is bend-rolled from a plate and then welded to a final cylinder. Both sides (LDB and DDB) also were joined by welding with a cylindrical body, and so is the boiler drum fabricated. All of these weldments should be the matter of periodical inspection. The obtained microstructures are shown in Figs. 4a)÷c).



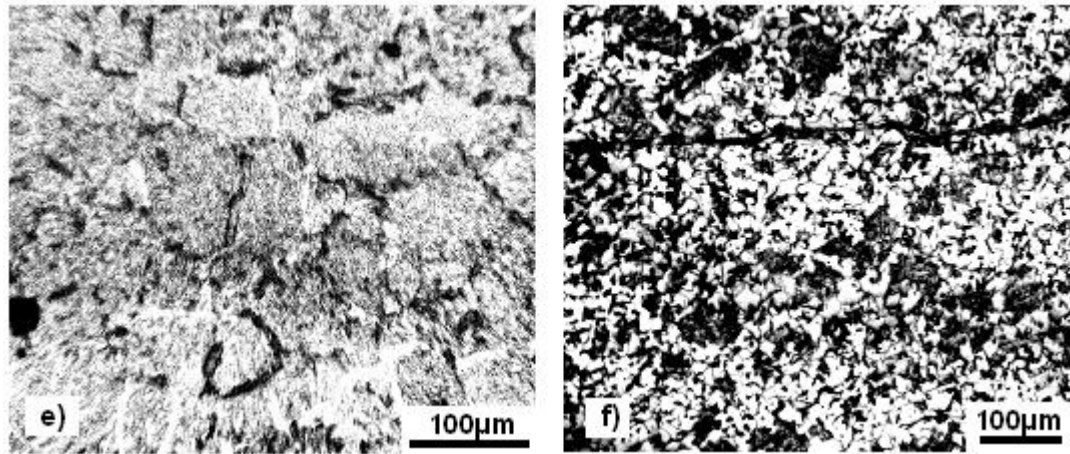


Fig. 4. Microstructure of: a)÷c) weldments; d)÷e) beginning of creep, and f) appearing of one crack

Creep

Another very important process in material is a creep. Creep, as a time-dependant deformation under a constant load or stress, is of great practical importance. Because crystalline materials undergo to work-hardening in the manufacturing processes, the continuing deformation at constant stress implies some recovery. The creep-rate (strain rate) then results from a balance of simultaneous work-hardening and recovery process. Creep deformation takes place at temperatures above $0,4 \cdot T_{\text{melting}}$ along the grain boundaries. The flow or strain rate (ϵ) of material is extremely temperature sensitive parameter and could be calculated only after a huge number data about grain size changes, etc.

Monitoring the microstructure by using a replica method could give more informations about the diffusion along the grain boundaries, precipitation or enlarging the grain size. So, the using replica method for monitoring the microstructure will has the sense only by periodically investigation and comparison of obtained with previous results. Coalescence of micro pores also could be registered by replica method, for that see Figs. 4d) and e).

Corrosion

The corrosion resulting from the action of high temperature steam generally leads to the formation of oxides, although hydroxides may be formed. The reaction depends on the dissociation pressure of the oxide in relation to the partial pressure of the oxygen in the water vapor. In those circumstances, the corrosion phenomena usually are exposed as decarburization effect and oxidation. No serious corrosion attacks have found during this periodical inspection of boiler drum steel. For further corrosion attack analysis more data are available in an adequate books or papers [1-14].

Microcracks

The micro cracks are extremely important for every construction/plant. For discovering the cracks or micro cracks, the replica method offers an overview of different parameters: damage character (brittle or ductile), dimension of crack, decarburization, graphitization, and at the same time a look to the microstructure of inspected material/machine component(s). One revealed micro crack is shown in Fig. 4f). After discovering the micro crack, that place is immediately grinded on situ, and next replica is taken. The procedure is repeated until the non-

damaged base material is registered.

DISCUSSION

The thermo power generator plant always is a complex in structure. The boiler drum is just a part in such structure. Thermo power plant, boiler plant and similar parts/components from equipment are available for analysis from many aspects. Here are monitored the micro structural changes that take place in drum material, steel ČSN 15233.9 after servicing in a pretty long period, about 15 years.

The micro structural changes are monitored by using a replica method. So, the using a replica metallurgy begun an indispensable method. The replica method offers a wide range of advantages because they are really tool for understanding and monitoring numerous processes as like: assessment of corrosion level, decarburization, graphitization, grain changes, creep behaviour and eventually appearance of cracks. Investigation by replica method here has covered both boiler drum material and weldments. No serious damages were found, but a variety of structures were produced. The degree of decarburization, creep, etc. still is not reached a critical level.

CONCLUSION

The role of boiler drum in thermo-power plant is of very importance. So, the changes in microstructure of boiler drum material must be also of great importance. A wide variety of degradation processes are possible to discover by using a replica metallography. Those processes are: decarburization, graphitization, corrosion, creep, micro cracks, etc.

The most important micro structural changes into the structure of inspected material, after relatively long period in service, are possible to register by using a replica metallography. Very sharply are visible the changes in decarburization, corrosion, the coalescence of micro pores, and/or crack(s) appearance.

Hardness changes are in good correlation with micro structural observations. All of these findings are available for further assessment of residual life of such equipment.

REFERENCES

1. H. Thielsch: *Defects and Failures in Pressure Vessels and Piping*, New York 1965, Reinhold Publ. Corp, pp. 333-367.
2. R. Smallman: *Modern Physical Metallurgy*, London 1970, Butterworths, pp. 482-493.
3. С.З. Бокштейн: *Строение и свойства металлических сплавов*, Москва 1971, Металлургия, pp.379-398.
4. R.E. Reed-Hill: *Physical Metallurgy Principles*, New York 1973, Van Nostrand, pp. 827-882.
5. А.Н. Подгорний, В.В. Бортовой, П.П. Гонтаровский, и др: *Ползучест элементов машино-строительных конструкций*, Киев 1984, Наукова думка, pp. 171-179.
6. А.М. Архаров, С.И. Исаев, И.А. Кожин, и др.: *Теплотехника*, Москва 1986, Машино-строение, pp. 149-167.
7. С.Тайра, Р. Отани: *Теория высокотемпературной прочности материалов*, перевод с японского, Москва 1986, Металлургия, pp. 50-91.
8. А.П. Гуляев: *Металловедение*, Москва 1986, Металлургия, pp. 211-252.
9. Z. Karastojković, Z. Kovačević: *Metalografsko ispitivanje delovanja kotlovske vode i vodene pare na koroziju kotlovskih cevi*, Međunarodno savetovanje "Industrijske vode", Pančevo 1995, Zbornik radova, in Serbian, pp. 173-178.

10. Г.Ф. Лепин: *Ползучест металлов и критерии жаропрочности*, Москва 1976, Металлургия, pp. 43-102.
11. *Guideline for the Assessment of Microstructure and Damage Development of Creep Exposed Materials for Pipes and Boiler Components*, Essen 1992, 8-88.
12. T.L. de Silveira, I. Le May: *The Arabian J. Sci. and Eng.*, 31/2006/2C, pp. 99-118.
13. Z. Karastojković, Z. Janjušević, Z. Kovačević, i dr.: *Korozija toplovoda*, Integritet i vek konstrukcija, 7/2007/2, in Serbian, pp. 129-132.
14. Z. Karastojković, Z. Kovačević: *Mikrostrukturno praćenje kvaliteta tokom dugo trajnog rada na povišenim temperaturama čelika ČSN 15223 metodom replika*, Savetovanje "Festival kvaliteta", Kragujevac 2009, in Serbian, CD issue 61.



GRAPHITIC CORROSION IN WATER PIPES MADE FROM GRAY CAST IRON GRAFITNA KOROZIJA U VODOVODNIM CEVIMA IZRAĐENIM IZ SIVOG LIVA

Zorica Kovačević¹, Zoran Karastojković²

¹ Institute for Testing of Materials, Belgrade

² High Technical College, Belgrade

¹ Institut za ispitivanje materijala, Beograd

² Visoka tehnička škola strukovnih studija, Beograd

zorica.kovacevic@institutims.rs; info@visokatehnicka.edu.rs

Abstract

Gray iron castings usually possess a better corrosion resistance than almost low alloyed steels, and this is one reason for their wide application. Many of the common causes of failures of iron castings are not foundry related. Failure of cast iron, as in other materials, could occur from one or more aspects of: design, casting imperfections, faulty processing, casting stresses, improper assembly or service conditions, which initially were not anticipated.

The failure type in gray iron castings include mechanical, chemical attack, or combination of these. Failure analysis provided here shows that graphite corrosion at water pipes took place and as a result of it a remarkable degradation of hardness was found. The initial hardness values were in range 220-390 HV1 while in corroded parts was below 40 HV1. The microstructure examinations have approved that graphitic corrosion is developed after not so long period of time, less than 15 years in service.

Key words: gray cast iron, graphite corrosion, microstructure, hardness degradation

Izvod

Odlivci od sivog liva poseduju bolju korozionu otpornost od većine niskolegiranih čelika, i to je jedan od razloga njihove velike primene. Mnogi od najčešćih uzroka lomova odlivaka od sivog liva nisu u vezi sa livničkim razlozima. Lom sivog liva, kao i kod drugih materijala, može nastupiti iz jednog ili više aspekata kao što su: konstrukcija, livačke nečistoće, loša izrada, livački naponi, nepravilno montiranje ili radni uslovi koji u početku nisu uzeti u obzir.

Vrsta loma u odlivcima od sivog liva uključuje mehanički ili hemijski uticaj, kao i njihovu kombinaciju. Ovdje izvršena analiza loma je pokazala da je došlo do nastanka grafitne korozije u cevima za vodosnabdevanje, a kao rezultat toga i pojava znatnog sniženja tvrdoće. Početne vrednosti tvrdoće su bile u rasponu od 220-390 HV dok su te vrednosti u korodiranim delovima bile čak ispod 40 HV. Mikrostrukturalna ispitivanja su potvrdila da je nastala grafitna korozija i to nakon ne tako dugog perioda u eksploataciji, u ovom slučaju za manje od 15 godina rada.

Ključne reči: sivi liv, grafitna korozija, mikrostruktura, promena tvrdoće

INTRODUCTION

Gray cast iron is one of the cheapest industrial material, however. Beside the low cost, gray iron castings possess another valuable properties. Mechanical properties of the gray iron are not at the high level, except the very well absorption of vibration loads, and also some technological properties are on the high level.

Corrosion resistance of gray iron is much better than in almost structural low-alloyed steels. Another important technological property of gray iron is castability. These properties allow obtaining a game of useful castings of gray iron. Pipes for water supplying commonly are produced from gray or ductile (nodular) iron.

In foundry production, the structure of iron is undergoing to control. The graphite shape is pretty well defined by many national standards. The problem of graphitization has to be seriously considered in foundry production circumstances, when low-carbon scrap (with carbon content less than 0,2 %) is used in production of gray or ductile iron (commonly more than 2,8% C). Another type of graphitization is high-temperature graphitization (at $\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) in steel pipes from steam generator at thermal-power station. The third type of graphitization is connected with graphite appearance as a result of cementite (Fe_3C) disintegration in gray iron structure after relatively long service period, almost a decade or more. While the production of flake or spheroidal (nodular) cast irons is under close control, than the formation of graphite in service is much less investigated. This paper deals with graphite formation from the started pearlitic-ferritic structure after a years in service of water pipes.

It's established that graphitic corrosion does not occur in ductile iron or malleable iron. Also, white iron has no free carbon and is not subject to graphite corrosion. But graphite corrosion is specific type of corrosion to gray cast iron. It occurs when the more noble graphite promotes the attack of iron metal through galvanic action in a corrosive environment such as dump soil.

In provided case study, the pipes for water supplying were produced more than a decade. After this period of time, as it was registered by using a light-microscopy, a serious graphitic corrosion took place. The hardness values have shown degradation, as it was measured through the wall thickness of investigated water pipe.

This type of corrosion can lead to the catastrophic failure in cast gray iron pipes, especially when water is supplying under relatively high pressure. Brittle graphite lamellas will dramatically reduced the mechanical strength.

Either the structure and/or mechanical properties of irons (including gray, white, malleable or ductile irons) are well known and explained on an adequate manner, but this type of corrosion attack, according to the author's opinion, is not yet well established in domestic literature.

EXPERIMENTAL RESULTS

Chemical composition

The water pipe is made from SL 250, with outer diameter of 150 mm, wall thickness was 6 mm. The chemical composition of this kind of gray iron, on principal elements, are shown in table 1.

Table 1. Chemical composition of cast iron from investigated pipe

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo
2,95	0,67	0,42	0,14	-	-	0,13

In routine analyses, even in some laboratories or institutes, the detailed determination of chemical composition of cast iron often is neglected, and this is an explanation for lack the data of sulfur on chromium content.

Tensile characteristics are determined according to standard no SRPS EN 10002-1/1996, from the specimens taken in the longitudinal direction of pipe. Such obtained values are given in table 2.

Table 2. Mechanical characteristic of cast iron pipe

N ^o specimen	Specimen diameter, mm	Area of specimen, mm ²	Max. force, kN	Tensile strength, MPa
1	5,9	27,34	3,62	132
2	6,0	28,26	3,96	140
3	6,2	30,17	4,96	164

For further investigations, hardness and microstructural determinations, specimens were taken as is shown in Fig. 1.

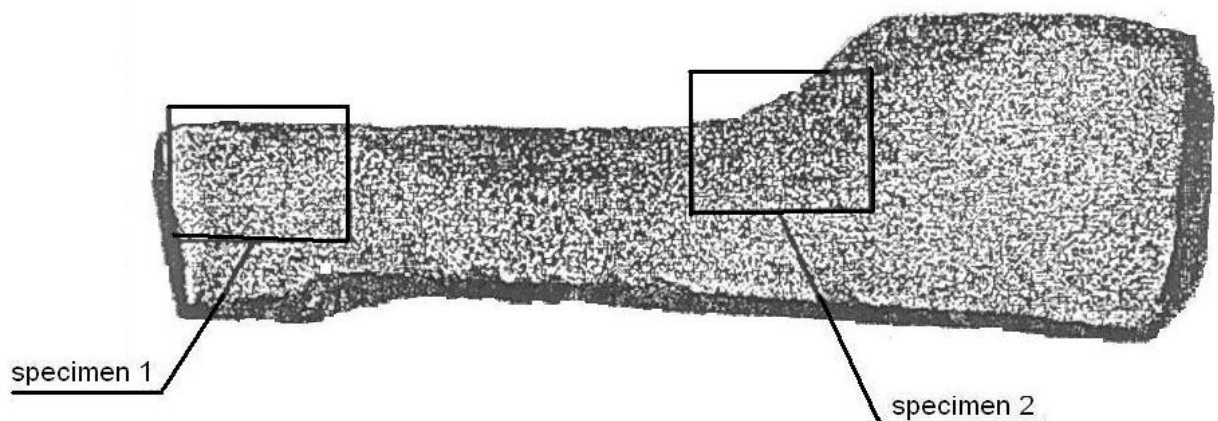


Fig. 1. Places for hardness & structure examinations from damaged water pipe, made of gray cast iron, not etched

The upper side of specimen from Fig. 1. was in contact with soil. At the top of specimen is visible a thin graphitic layer. The outer side of pipe had been in contact with moist soil. According to macro examination of failed pipe wall, the metal thickness practically is not changed, see carefully Fig. 1. By visual inspection of damaged water pipes, a corroded surface,

where the graphitic corrosion was discovered by other more precise techniques, does not appear different from gray iron, and this fact is of course disadvantage. In other words, the graphitic corrosion at grey cast iron pipe often visually appears to be fine other than some general corrosion, when they are present at the surface.

Graphitic corrosion is a type of selective leaching. On many alloys, selective leaching is not readily detected by visual inspection. For example, the dezincified layer of copper alloys (brasses) is visible, while the graphitic corrosion is better visible only in metallographic cross section.

Results of measured hardness values are given in Fig. 2.

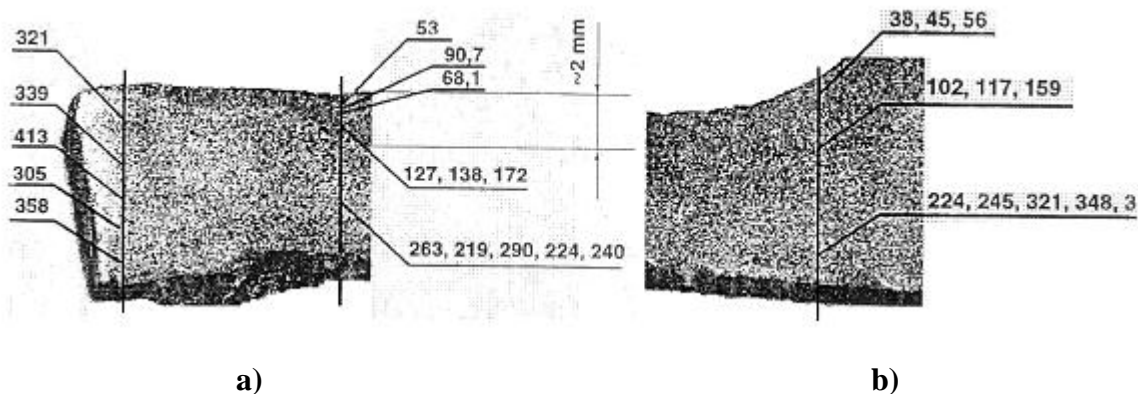
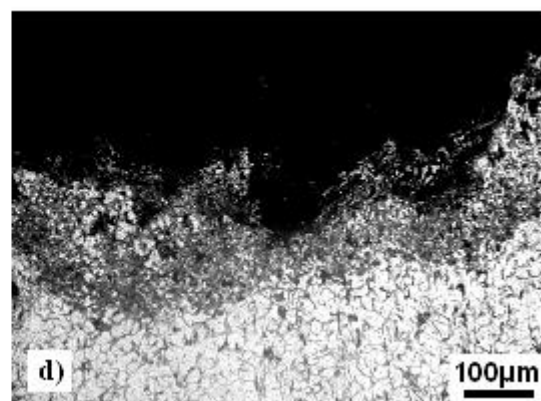
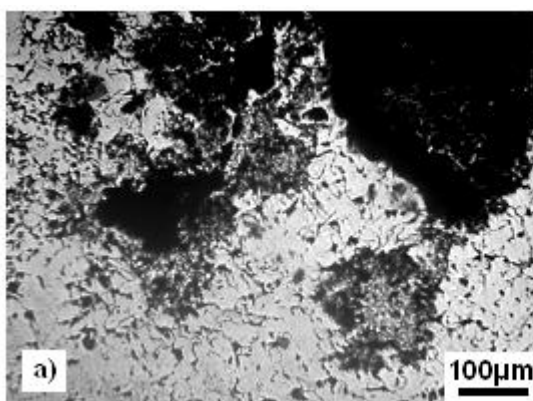


Fig. 2. Hardness changes at damaged pipe (Fig. 1.)

At uncorroded wall the hardness was kept at the starting level: in the range from 219 - 358 HV – see Fig. 2a) or 224 - 390 HV – see Fig. 2b), while in corroded zones the hardness values are nearly 50 HV, even less. Hardness values are measured by using a HV1 scale, according to SRPS ISO 4516/1993. The observed corroded layer was about 2 mm.

A high degree of hardness degradation, is in close accordance with the macrostructure changes, see carefully Fig. 2. Microstructure degradation is further investigated and part of obtained results are shown in Fig. 3. According to these micro structural investigations, the graphitic corrosion is started at the surface and develops through the wall of cast iron water pipe. Metallographic examination shows a porous structure and different etching characteristics of the remaining metal. The graphite mass is porous and very weak.

In examined iron pipes, the white-iron structure at the surface is not found. This is an important think because the chilled structure is frequently present in foundry practice, when gray iron castings are produced.



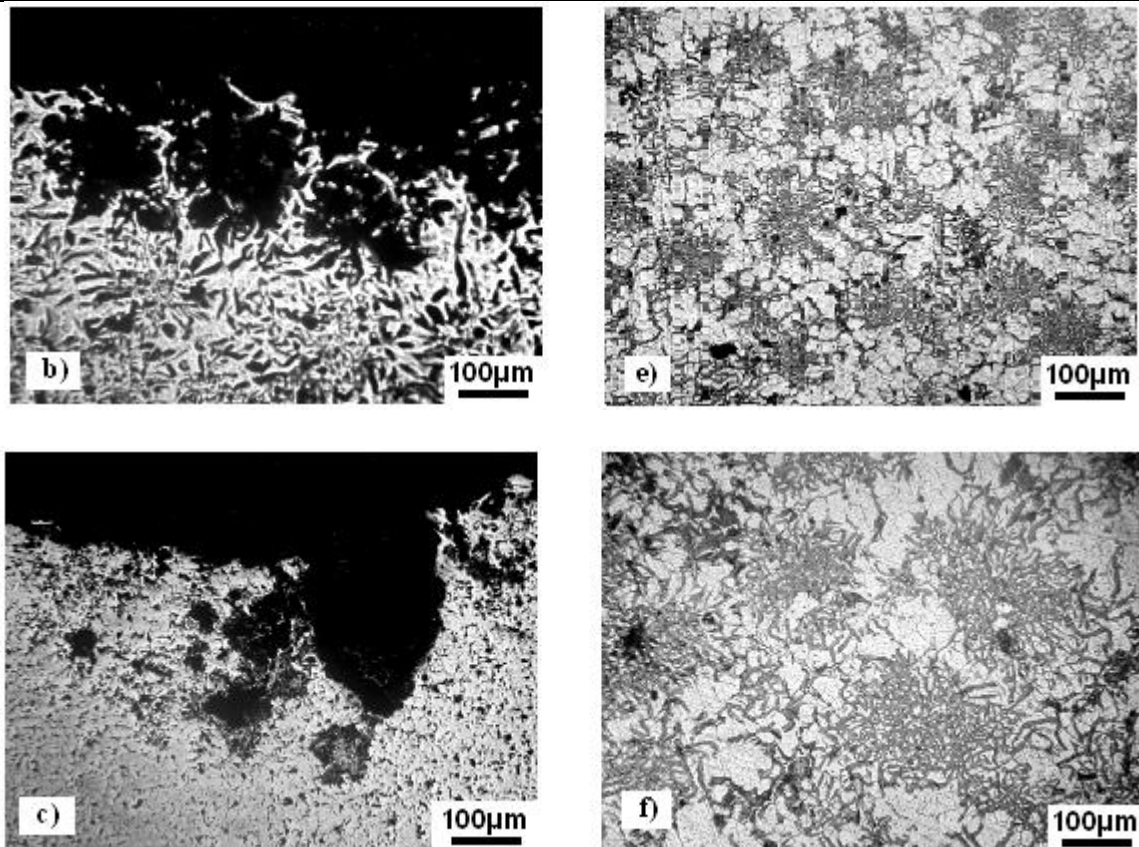


Fig. 3. Microstructural changes in gray iron pipe, for water supplying, at: a), b), c) d) near surface; and e), f) in the middle of tube wall, x 100; nital etching

DISCUSSION

Graphitization in foundry production is a process of forming the graphite during solidification of casting. But, graphite might be also formed after a years of production. Here is registered the graphite appearance in pipes, for water supplying, made from gray cast iron. The total amount of carbon in this case is not taken into account for giving an explanation in graphitic corrosion appearance.

As it was well known in foundry production, the mechanical properties of cast iron are determined by it's structure. Cast iron usually contains a great amount of large, straight graphite plates, dividing the metal matrix and lowering the mechanical properties. The flakes of graphite reduce the strength and ductility of cast iron.

It also known that trace elements, like oligo-elements, which are not normally considered in routine analyses, can exert a profound influence upon the characteristics of cast iron.

Graphitic corrosion of a gray iron might be expected in a water pump(s) in mining purposes as a result of contact with mine waters, dilute acids (particular their containing sulfates).

CONCLUSION

The pipes for water supplying in this paper were made from cast iron SL 150 and they were seriously corroded. Although the gray iron castings posses a pretty well corrosion resistance here is registered and explained the so called graphitic corrosion. Graphitization made only at the outer side of tube wall, as a corrosion product in contact of gray iron with the dumped soil after about 15 years in service.

As a consequence of graphitic corrosion, the hardness degradation has happened (from 250 HV to \approx 40 HV), as it was measured at the damage surface. Mechanical and metallographic investigations have proved the whole degradation piping system.

REFERENCES

1. R.E. Reed-Hill: *Physical Metallurgy Principles*, New York 1973, D. Van Nostrand Co, 661- 698.
2. Ю. Н. Таран: *Строение сплавов железо-углерод, у књизи: Металловедение и термичес-каја обработка*, Москва 1983, Металлургија, стр. 76-83.
3. Н. Šuman: *Metalografija*, Beograd 1968, Zavod za izdavanje udžbenika Srbije, str. 452-466.
4. R. Smallman: *Modern Physical Metallurgy*, London 1970, Butterworths, pp. 456-461.
5. E.C. Rollason: *Metallurgy for Engineers*, London 1973, Edward Arnold, pp. 270-285.
6. B. Kočovski: *Teorija livarstva*, Beograd 1972, BIGZ, str. 58-90.
7. S. Karsay: *Production de la fonte GS I, Point de la technique a ce jour*, Montreal 1976, QIT - Fer et Titane Inc.
8. SRPS C.A7.091 *Metode ispitivanja površine pomoću metalografskih replika*
9. B. Kočovski: *Livena gvožđa*, Bor 2006, Tehnički fakultet, str. 30-81.
10. Z. Karastojković, Z. Janjušević, Z. Kovačević: *Investigation of graphite coarsening during graphitization in steel from boiler pipes by replica method*, 39th International October Conference on Mining and Metallurgy, Soko Banja-Serbia 2007, Book of Proceedings, pp. 443-448.



RESEARCH OF EFFECT VANADIUM ON STRUCTURE AND TENSION STRENGTH ON SELF-CALCINATION STEEL

ISTRAŽIVANJE UTICAJA VANADIJUMA NA STRUKTURU I ZATEZNU ČVRSTOĆU SAMOKALJIVIH ČELIKA

Aleksandar Todić¹, Dejan Čikara¹, Tomislav Todić¹,
Branko Pejović¹, Ivica Čamagić¹

¹ Fakultet Tehničkih Nauka, Univerzitet u Prištini, Kosovska Mitrovica
Kneza Miloša br.7, 38220 Kosovska Mitrovica; www.ftnkm.info

Abstract

In this paper research is effect vanadium on structure and tension strength on steel type X160CrMo12-1. Vanadium tributary on process varble this alloy so any curtailment temperatures interval crystalize. Besides, in proces varble primary austenit from cast reform V_6C_5 carbid who blockade further growth austenit dendrit and this way helping to get fines grain structure. Particularly, this alloy elements displacement likvidus and solidus line to higher temperatures. Vanadium, like to molibded, form V_6C_5 carbid, one to part allocate between phase make in the steel; carbid $(Cr,Fe)_7C_3$ and austenit. Make vanadium enabling form $(Cr,Fe)_{23}C_6$ carbid and his precipitation in run process cooling, to regional area around fine carbided particle transforming in martenzit. Vanadium reduced volume remanent austenit and in this case reclamation calcination steel. Alredy at small content vanadium substantially reclamation tension strength of this steel. Realization this research has shownen allocate vanadium carbid per austenit structure who rises tension strength.

Key words: Steel, vanadium, tension strength, structure

Izvod

Cilj ovih istraživanja je bio da se ispita uticaj vanadijuma na strukturu, tvrdoću i čvrstoću samokaljivih čelika. Ispitivanja su izvršena na čeliku tipa X160CrMo12-1. Očigledno da vanadijum utiče na proces ošvrščavanja ovih legura na taj način što sužava temperaturni interval kristalizacije pri čemu se iz rastopa obrazuju V_6C_5 karbidi koji blokiraju dalji rast austenitnih dendrita i na taj način pomažu dobijanje sitnozrnaste strukture. Vanadijum kao legirajući element pomera likvidus i solidus ka višim temperaturama, obrazuje V_6C_5 karbide, jednim delom raspoređuje se između faza prisutnih u čeliku; karbida $(Cr,Fe)_7C_3$ i austenita. Postojanje vanadijuma omogućuje formiranje $(Cr,Fe)_{23}C_6$ karbida i njegovo taloženje u austenitu u toku procesa hlađenja, u lokalnim područjima oko finih karbidnih čestica transformiše u martenzit. To znači da vanadijum smanjuje količinu zaostalog austenita i time poboljšava prokaljivost čelika.

Ključne reči: Samokaljivi čelik, vanadijum, udarna žilavost, tvrdoća, mikrostruktura.

1. Uvod

Samokaljivi čelici spadaju u grupu čelika otpornih na habanje što ih čini upotrebljivim u širokom području primene. Osnovne karakteristike ovih čelika je visoka tvrdoća, čvrstoća, zbog visokog sadržaja ugljenika, a relativno mala udarna žilavost.

Istraživanja koja su izvršena na jednom od ovih čelika imala su za cilj da se ispita uticaj nekih legirajućih elementa na mehaničke karakteristike materijala (tvrdoća, čvrstoća i žilavost).

Kao legirajući elementi uključeni su hrom, molibden, vanadijum i ugljenik.

Istraživanja su imala za cilj poboljšanje karakteristika ovih čelika, kroz povećanu otpornost na abrazivno i udarno-zamorno habanje.

Osnovni cilj istraživanja je da se kod ovih čelika zadrži ili sasvim malo snizi tvrdoća, a poveća udarna žilavost. Ovakav jedan kompromis može da se potraži u termičkom režimu tako što bi se dobila martenzitna struktura sa manjim sadržajem zaostalog austenita.

2. Uticaj Hroma i Molibdena na strukturu i svojstva čelika

Hrom je osnovni legirajući element kod čelika sa povišenom tvrdoćom i otpornošću na habanje. Hrom reaguje sa ugljenikom i formira tvrde karbide otporne na habanje, zatim sprečava transformaciju austenita u perlit u toku hlađenja i utiče na strukturu metalne osnove čelika zatvarajući γ područje u faznom dijagramu. Najbolju žilavost i tvrdoću imaju strukture sa karbidima $(Cr,Fe)_7C_3$ koji se obrazuju u čeliku koji sadrži preko 6% hroma. Veći procenat hroma ne daje bolje rezultate jer on ograničava procenat ugljenika, a sa povećanjem ugljenika smanjuje se eutektička koncentracija. Hrom ne povećava prokaljivost ali u kombinaciji sa većim sadržajem ugljenika povoljno deluje na dubinu zakaljanog sloja.

Molibden onemogućuje nastajanje perlita i transformaciju austenita premešta u beinitnu i martenzitnu oblast. Iz tog razloga molibden i pri malim sadržajima povećava prokaljivost. Na taj način on obezbeđuje dobijanje tvrde i čvrste martenzitne metalne osnove u kojoj su sadržani legirani karbidi. Molibden gradi intersticijsku fazu Mo_2C čija je tvrdoća približno 1800 HV, i pri povećanom sadržaju molibdena formira se određena količina ove faze u strukturi čelika.

3. Uticaj vanadijuma

Dodavanjem vanadijuma visokolegiranim hromnim čelicima struktura postaje finija. Usitnjavanje strukture dodavanjem vanadijuma objašnjava se uticajem vanadijuma na proces kristalizacije. Pored toga, vanadijum menja morfologiju eutektičkog $(Cr,Fe)_7C_3$ karbida. Sa porastom sadržaja vanadijuma radialni raspored karbida postaje dominantniji, a udeo dugačkih usmerenih lamela i ploča se ne smanjuje [2].

Prisustvo vanadijuma i u malim procentima ima pozitivno dejstvo na visokolegirane Cr-Mo čelike jer se u toku izdvajanja primarnog austenita iz rastopine formiraju kristali karbida V_6C_5 koji blokiraju dalji rast austenitnih dendrita i na taj način pomažu dobijanje sitnozrnaste strukture. Kod visokohromnih čelika sa sadržajem oko 12%Cr i 1,4-2,0%C i pri sadržaju iznad 2,5% vanadijuma formira se karbid vanadijuma sa kubnom kristalnom rešetkom. Karbid tipa VC je globularnog oblika i često sa eutektičkim karbidom $(Cr,Fe)_7C_3$, koji se kristališe u obliku šipki, koje radialno rastu iz nukleusa formirajući sferične čelije zajedno sa austenitom [3-7].

Kada je sadržaj vanadijuma mali u procesu izdvajanja primarnog austenita obrazuje se V_6C_5 karbidi koji blokiraju dalji rast austenitnih dendrita i na taj način pomažu dobijanje sitnozrne strukture. Pored toga što vanadijum obrazuje pomenute karbide on se jednim delom raspoređuje između faza karbida $(Cr,Fe)_7C_3$ i austenita. U lokalnim područjima oko finih karbidnih čestica austenit se transformiše u martenzit pa time vanadijum smanjuje količinu zaostalog austenita a time i poboljšava prokaljivost čelika.

4. Opis eksperimenta

Istraživanja su bazirana na samokaljivom čeliku hemiskog sastava sa 12,5%Cr, 1,2%Mo dok se procenat ugljenika menja u rasponu 1,4 do 2,2 % i vanadijuma u rasponu od 0,5 do 3%

Probni uzorci su izliveni u obliku epruveta standardnog oblika za ispitivanje tvrdoće i zatezne čvrstoće. Za izlivanje uzoraka korišćena je indukciona frekventna peć ABB tip ITMK-500. Kalupi za izlivanje su izrađeni pomoću modela standardnim metodama. Odlivci su potom termički obrađeni kaljenjem i niskotemperaturnim otpuštanjem na temperaturi od 250°C i 400°C u vremenskom intervalu od 1 čas. Ovaj vid termičke obrade je karakterističan za visokolegirane Cr-Mo čelike.

Za svaki sadržaj ugljenika manjan je sadržaj vanadijuma u rasponu od 0,5 do 3% , na taj način je pripremljeno više serija uzoraka .Kako bi rezultati bili merodavni načinjeno je po tri istovena uzorka.

Kao reprezent za pomenuta ispitivanja u ovom radu su izabrani uzorci serije sa 1,6%C čiji je hemiski sastav prikazan su u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav uzoraka

Redni broj	Oznaka uzoraka	Hemijski sastav				
		C (%)	Cr (%)	Mo (%)	S (%)	V (%)
1	I	1,542	11,831	1,115	0,03	0,554
2	II	1,536	11,562	1,111	0,03	1,053
3	III	1,521	11,311	1,094	0,032	1,976
4	IV	1,624	10,076	1,062	0,026	2,992

Površina izlivenih i termički obrađenih uzoraka bila je gruba pa su uzorci zbog toga mašinski obrađeni na standardne mere. Obrada uzoraka namenjenih za ispitivanje tvrdoće izvršena je na mašinskoj brusilici sa permanentnim hlađenjem emulzijom, kako bi se izbegla bilo kakva promena mikrostrukture na uzorcima. Uzorci za ispitivanje zatezne čvrstoće obrađeni su uz pomoć keramičkih pločica za obradu okaljenih površina tipa SANDVIK CNGA na univerzalnom strugu, takođe hlađenjem emulzionim rastvorom. Izgled obrađenih uzoraka prikazano je na sl. 1



Slika 1 Izgled uzoraka za ispitivanje posle mašinske obrade



Dimenzije uzoraka za ispitivanje zatezne čvrstoće urađeni su prema standardu JUS EN 10 002-1 (EU 18:1979). Ispitivanje je vršeno na kidalici SCHENCK-TREBEL tipa TYP-PM 400 Rn maksimalne sile 400 KN. Izgled kidalice prikazan je na slici 2.



Slika 2. Izgled kidalice

Ispitivanje tvrdoće izvršeno je na uzorcima dimenzija 10x10x50 Rokvel-C metodom na uređaju OttoWolpert-Werke. Pregled mikrostrukture na ispitivanim uzorcima čelika izvršeno je svetlosnim mikroskopom Olympus GX41, koji je opremljen digitalnom kamerom i softverom za obradu slike.

4. Rezultati istraživanja

Rezultati ispitivanja termički obrađenih uzoraka i otpuštenih na temperaturi 250°C i 400 °C sa različitim sastavom vanadijuma prikazani su u tabeli 2

4.1 Uticaj vanadijuma na tvrdoću i zateznu čvrstoću

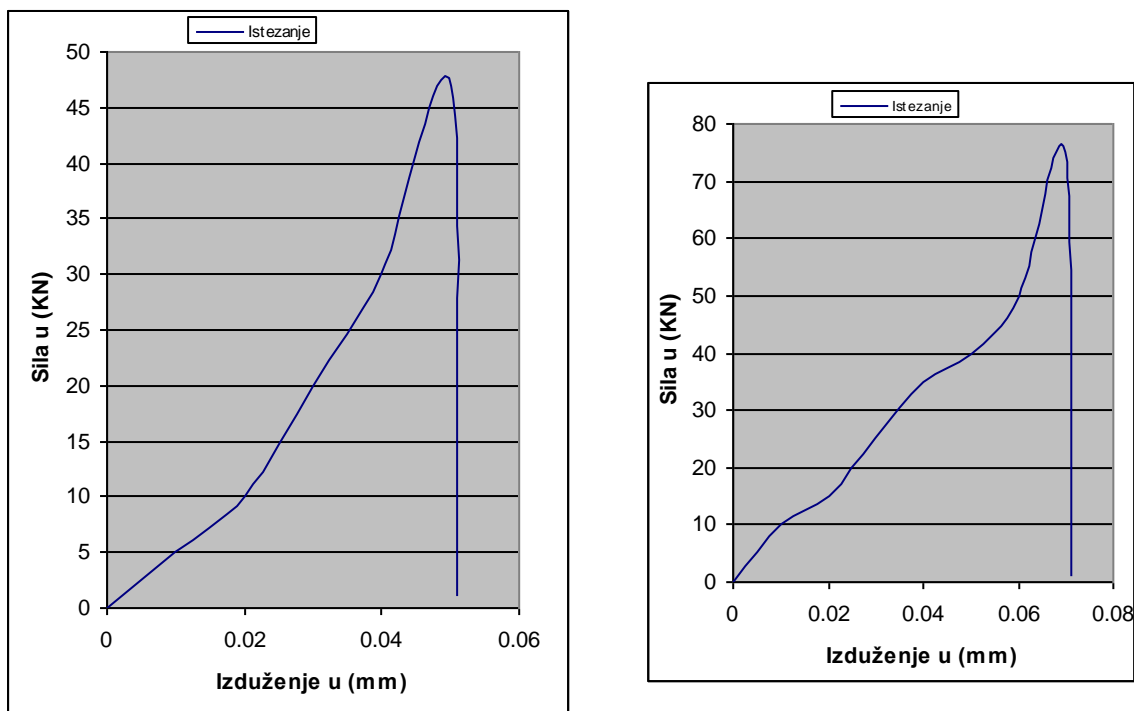
Merenje tvrdoće vršeno je u šest tačaka na uzorku, tako da je za merodavnu vrednost uzeta srednja vrednost.

Tabela 2. Vrednosti tvrdoće i zatezne čvrstoće uzoraka

Hemiski sastav		Tvrdoća [HRC]		Zatezna čvrstoća [N/mm ²]	
Sadržaj C[%]	Sadržaj V[%]	Otpušteno 250 °C	Otpušteno 400 °C	Otpušteno 250 °C	Otpušteno 400 °C
1,6	0,5	56,5	56,0	528,2	533,3
	1,0	56,0	55,4	631,2	587,0
	2,0	56,2	54,8	676,7	673,6
	3,0	55,5	53,6	645,1	641,5

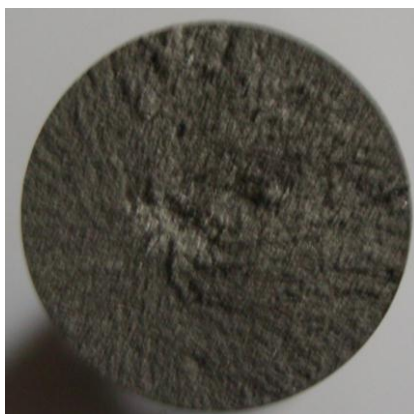
Iz prikazanih podataka može se uočiti da sa povećanjem sadržaja vanadijuma u leguri tvrdoća opada respektivno. Međutim, smanjenje je neznatno i tvrdoća materijala je još uvek na relativno visokom nivou. Ovo smanjenje tvrdoće nedvosmisleno pokazuje na povećanje udarne žilavosti.

Ispitivanje zatezne čvrstoće izvršeno je na po tri uzorka iz svake serije tako da je uzeta srednja vrednost kao merodavna. U tabeli 2. prikazani su rezultati ispitivanja zatezne čvrstoće. Radi ilustracije na slici 3. prikazani su karakteristični dijagrami promene u funkciji sile i izduženja, kod ispitivanja istezanjem.



Slika 3 Dijagram promene sile i izduženja

Sa slike 4. prelomne površine uočljivo je da se radi o krtom lomu što je karakteristično za ovu vrstu čelika. Deformacije istezanja su veoma male uz nagli porast sile zatezanja.

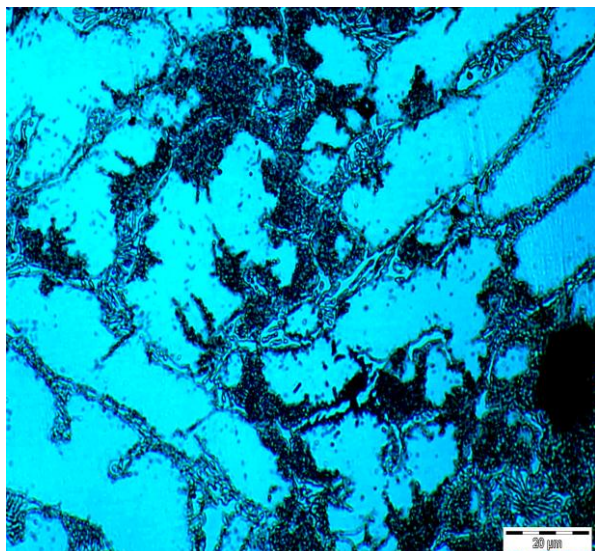


Slika 4 Izgled prelomne površine

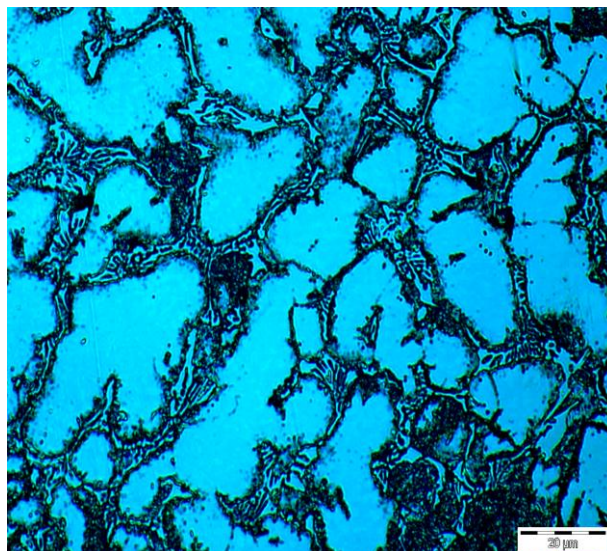
Analizom dobijenih podataka može se uočiti da vanadijuma ne utiče značajno na zateznu čvrstoću i ona ostaje približno konstantna. U celini moglo bi se konstantovati da vanadijum u pomenutim odnosima sa ugljenikom nema značajan uticaj na promenu zatezne čvrstoće.

4.2 Uticaj vanadijuma na strukturu

Uzorci su termički obrađeni kaljenjem i niskotemperaturnim otpuštanjem. Prethodno uzorci su žarenjem na 1000°C homogenizovani do potpune austenizacije a potom kaljeni hlađenjem u struji hladnog vazduha kontrolisanom brzinom, većom od kritične. Na slikama 4. i 5. prikazana je struktura uzoraka posle opisane termičke obrade .



Slika 4 Mikrostruktura legura grupe I



Slika 5 Mikrostruktura legure grupe II

Generalno posmatrano, struktura uzoraka sastoji se od martenzitne metalne osnove u kojoj se jasno vide ostrva zaostalog austenita i dispergovani karbidi, tipa $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, raspoređeni uglavnom kao mreža po granicama metalnih zrna. Karbidna faza koja je formirana očvršćavanjem eutektikuma i ima izraziti usmereni rast. Austenit iz eutektikuma transformisao se u martenzit i zapaža se kao tamna polja između karbidnih igli.

Tokom kaljenja došlo je do transformacije austenita u martenzit i to kako primarnih kristala tako i austenita iz eutektikuma. U procesu otpuštanja, presićeni čvrsti rastvor martenzita se transformisao u kubni martenzit, a karbidi su ostali raspoređeni u vidu mreže po granicama zrna metalne osnove. Na slikama 4. i 5. prikazane su mikrostrukture ispitivanih legura.

Sa slika se vidi da sa porastom sadržaja vanadijuma do 2% raspored karbida ostaje isti ali se menja njihova krupnoća i stereološki oblik. Naime vanadijum utiče na usitnjavanje strukture, kako metalne osnove tako i karbidne mreže. Pored toga, sa porastom vanadijuma u leguri smanjuje se rasipanje karbidnih čestica, a povećava broj finijih karbida u strukturi, što se vidi na slikama 4. i 5. Vanadijum je izraziti karbidotvorni elemenat i vezuje se sa ugljenikom u karbid V_6C_5 , čiji sadržaj u strukturi raste sa povećanjem udela vanadijuma u leguri.

U legurama koje sadrže 3%V austenit se u toku hlađenja jednim delom transformiše u benit koji se tokom niskotemperaturnog otpuštanja ne menja, ni po obliku ni po krupnoći. Posle termičke obrade u strukturi su prisutne i manje količine kubnog martenzita, odnosno zaostalog austenita. Martenzit je raspoređen uglavnom duž granice sa eutektičkim karbidom. Raspored karbida se menja, karbidna mreža više nije jasno izražena, a pored karbida V_6C_5 u strukturi se, u znatnijem procentu pojavljuje i veoma tvrdi karbid VC.

Promene zapreminskog udela, veličine i morfologije prisutnih faza u mikrostrukтури Fe-C-Cr-V legura, ukazuju da se sa povećanjem sadržaja vanadijuma sastav legure približava eutektičkom u četvorokomponentnom Fe-C-Cr-V sistemu, što utiče na smanjenje temperaturnog intervala očvršćavanja

5. Mogućnost primene

Dodatak 3% vanadijuma čelicima kvaliteta X160CrMo12-1 formira leguru koja ima veoma dobru kombinaciju tvrdoće i zatezne čvrstoće pa samim tim mogu da imaju široku oblast primene.

Stoga ovaj čelik uz dodatak 3,0% V može sa uspehom da se koristi za izradu delova i sklopova koji su u eksploataciji izloženi abrazionom, koroziono-abrazionom, udarno-zamornom ili kombinovanom tipu habanja. Asortiman ovih delova čine: delovi građevinskih i rudarskih mašina (zubi bagera i navlake zuba), delovi drobilica i mlinova za kamen, rudu, ugalj i minerale (kugle, čekići, udarne ploče, obloge mlina i separacione rešetke), habajući delovi u procesnim postrojenjima (šipke bunkera za abrazivne materijale, lopatice uređaja za peskarenje, tela muljnih pumpi, kalupi za briketiranje uglja i čeličnih strugotina, gusenice tenkova i transportera itd.).

6. Zaključak

1. U ovom radu ispitan je uticaj vanadijuma na tvrdoću, zateznu čvrstoću i mikro strukturu čelika sa 1,6% ugljenika, 12% hroma i 1,3% molibdena. Sa povećanjem sadržaja vanadijuma struktura postaje finija što utiče na mehaničke osobine čelika, tj. na tvrdoću i čvrstoću pa i na udarnu žilavost. U ispitivanoj leguri povećavan je procenat vanadijuma; u prvoj seriji dodato je 0,5% V, u drugoj 1% V, u trećoj 2% V i u četvrtoj 3% V. Evidentno je da veći sadržaj vanadijuma od 3% ne vodi poboljšanju svojstava ovog čelika, pa iz tog razloga istraživanja sa većim procentom vanadijuma nisu obuhvaćena ovim radom.
2. Diskusija rezultata data u tačkama 4.1. i 4.2. ukazuje da povećanje količine vanadijuma pozitivno utiče na karakteristike čelika i njegovu mikrostrukturu. Ispitivanje uzoraka grupe, sa 0,5% vanadijuma pokazali su veliku tvrdoću. Sa povećanjem sadržaja vanadijuma do 2,0%, tvrdoća se neznatno smanjuje, a zatezna čvrstoća ostaje približno konstantna.
3. Prisustvo tvrdih karbida tipa $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, V_6C_5 i VC, njihov sadržaj, povoljan raspored i morfologija obezbeđuju dobru otpornost na abraziono habanje čak i u slučajevima kada su u kontaktu sa ekstremno abrazivnim materijalima kao što su kvarc, feldspat i drugi.

7. Literatura

1. Čikara Deana Marković, S. Čikara, Dejan: *Otpornost na habanje, struktura i mogućnosti primene visokohromnih legura železa otpornih na habanje*, Journal of Metallurgy Vol 7 (1) 2001 p. 45-59
2. Radulović, M. *Uticaj vanadijuma na mikrostrukturna i mehanička svojstva visokohromnog belog gvožđa*, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1991.
3. Filipović, M. Kamberović, Ž. Korać, M.: *Uticaj termičke obrade na žilavost i otpornost na habanje Fe-Cr-C-Nb legura*, Journal of Metallurgy Vol 14 (4) 2008 p. 243-252
4. Filipović, M. Marković, S. Kamberović, Ž. Korać: *Uticaj titana i cerijuma na mikrostrukturnu i svojstva Fe-C-Cr-Nb legura*, Journal of Metallurgy Vol 11 (4) 2005 p. 345-351
5. Filipović, M.: *Uticaj sadržaja vanadijuma i brzine hlađenja na stereološke parametre faza u strukturi Fe-C-Cr-V legura*, Vol 10 (2) 2004. p. 127-138.
6. Čikara, D. Rakin, M. Čikara-Anić, D.: *Quality optimization of steel milling balls*. Proceedings of 18th International Conference on material handling, constructions and logistics, Belgrade, 2006. p. 131-138.
7. Yamanaka, N Kusaka, K.: *Influence of vanadium and molybdenum on the properties of air-hardening die steel containing 1.5% carbon and 12% chromium* The Iron and Steel Institute of Japan, Vol.41 (6), 1955. p. 613-620.



TESTING OF PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF FLUORINATED ELASTOMER MATERIALS

ISPITIVANJE FIZIČKO-MEHANIČKIH KARAKTERISTIKA FLUORIRANIH ELASTOMERNIH MATERIJALA

¹Božidarka Arsenović, ¹Miodrag Divčić, ²Budimka Trifunčević, ²Dragan Maksimović
¹„Orao“ a.d., Bijeljina, Republika Srpska
²„Prva Petoletka“, PPT-Zaptivke a.d. Trstenik, Republika Srbija

Abstract

Samples for testing quality of fluorinated elastomer materials (stantardized samples) are cut from vulcanized rubber strips designated: 60 FPM 10.1; 70 FPM 10.1; 80 FPM 14.1 i 90 FPM 14.1. In the paper are presented the testing results: hardness ShA; specific weight; tensile strenght; tensile extention; permanent set by compression, Tdh, brittleness points and resistence change after aging on hot air, as well as in syntetic aero-turbine oil Mobil Jet Oill 2. It is confirmed achievement of physical-mechanical characteristics for all four tested fluorinated rubber compound, and/or obtained test results are in tolerance prescribed by Fluorinated Elastomer Materials Standard implemented in aero-space industry.

Keywords: rubber compound, fluorinated elastomer materials, physical-mechanical characteristics.

Izvod

Uzorci za ispitivanje kvaliteta fluoriranih elastomernih materijala (stantardne epruvete) su isijecani iz vulkaniziranih gumenih traka oznaka: 60 FPM 10.1; 70 FPM 10.1; 80 FPM 14.1 i 90 FPM 14.1. U radu su prikazani rezultati ispitivanja: tvrdoće ShA; specifične težine; prekidne čvrstoće; prekidnog izduženja; trajne deformacije sabijanjem, Tdh, tačke krtosti i promjene otpornosti nakon starenja u toplom vazduhu kao i sintetičkom avio-turbinskom ulju Mobil Jet Oill 2. Potvrđeno je postizanje zadovoljavajućih fizičko - mehaničkih karakteristika za sve četiri ispitivane fluorirane gumene smjese, tj. dobijeni rezultati ispitivanja su u okviru vrijednosti propisanim standardom za fluorirane elastomerne materijale primjenjive u vazduhoplovstvu.

Ključne reči: gumene smjese, fluorirani elastomerni materijali, fizičko-mehaničke karakteristike,

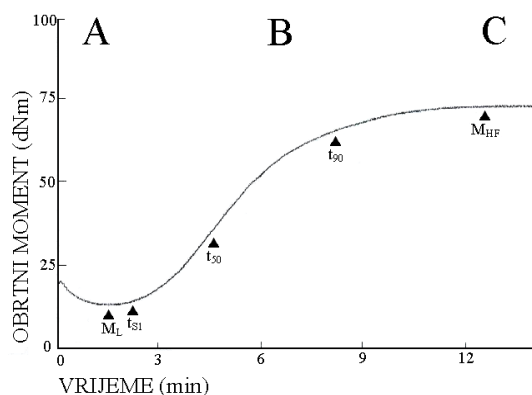
UVOD

Osnovne karakteristike fluoriranih elastomernih materijala, FPM su otpornost na sintetička ulja, fluorirane ugljovodonike, jaka oksidaciona sredstva u opsegu temperatura od – 20⁰C do 230⁰C a namijenjeni su za izradu gumenih dijelova motora i motorskih agregata aviona [2]. Ova vrsta elastomernih materijala je izrađena na bazi fluorkarbonskog kaučuka koji je kopolimer vinildenfluorida sa heksafluoropilenom.

Za ispitivanje osobina gumenih smjesa, kao što su termoplastičnost, sigurnost obrade, te stepen, vrijeme i konačno stanje vulkanizacije korišten je automatski uređaj – vulkometar "REOMETAR 100 S" proizvođača Monsanto. Instrument je specifične konstrukcije, namijenjen za primjenu, kako u gumarskoj industriji gdje se u proizvodnom procesu zahtijeva kontinuirano

ispitivanje i kontrola kvaliteta, tako i u drugim granama djelatnosti vezanim za razvoj i usavršavanje kvaliteta gumenih smjesa [1].

Na slici 1 prikazana je tipična reometrijska kriva koja predstavlja grafički prikaz vulkanizacijskih osobina fluoriranih smjesa. Za vrijeme testiranja dvokonusna pločica rotora potpuno je obavijena uzorkom smjese koji se nalazi u električno zagrijavanoj i hermetički zatvorenoj komori pod konstantnim pritiskom. Sinusoidno oscilovanje rotora brzinom od 100 ciklusa/min izaziva naprezanje na odrez u ispitivanoj smjesi rezultirajući zakretnim momentom koji se mjeri kod maksimalnog naprezanja i bilježi kao funkcija vremena. U zavisnosti od neophonih umješavanja komponenata u smjesi, reometrijska kriva pokazuje i različite nivoe i oblike.



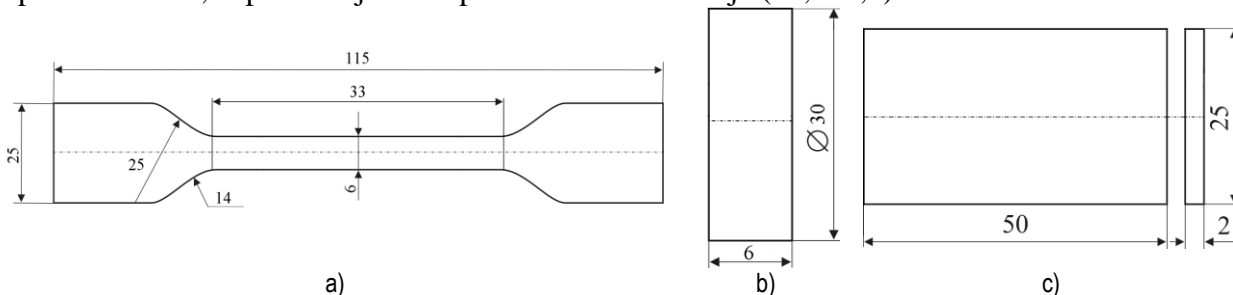
Slika 1. Primjena reometrijske krive kod kontrole kvaliteta procesa umješavanja komponenata

Sa slike 1, područje A prikazuje viskozitet smjese; područje B – stepen vulkanizacije dok područje C prikazuje fizičke osobine smjese kao što su tvrdoća i modul elastičnosti.

S tim u vezi, u radu su predstavljeni kompleksni rezultati ispitivanja fizičko- mehaničkih karakteristika četiri fluorirane gumene smjese oznaka: 60 FPM 10.1; 70 FPM 10.1; 80 FPM 14.1 i 90 FPM 14.1.

EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci za ispitivanje kvaliteta fluoriranih elastomernih materijala (stantardne epruvete) su isijecani iz vulkaniziranih gumenih traka oznaka: 60 FPM 10.1; 70 FPM 10.1; 80 FPM 14.1 i 90 FPM 14.1. Za ispitivanje zateznih karakteristika, kako svježih, tako i elastomera koji su podvrgnuti "starenju" u medijumima, korištene su epruvete u obliku trake, tip 1 (slika 2, pod a). Tvrdoća svježeg elastomernog materijala je utvrđena na standardnim kružnim epruvetama dimenzija (30x6)mm, (slika 2, pod b), dok je promjena tvrdoće u ispitivanim medijumima utvrđena na epruvetama dimenzija (50x25x2)mm, (slika 2 pod c). Trajna deformacija sabijanjem, Tdh, kao mjera zaostale deformacije ispitivane epruvete poslije određenog sabijanja (25%) u toplom vazduhu, ispitivana je na O-prstenovima dimenzija (25,4x3,5)mm.



Slika 2. Šematski prikaz epruveta za određivanje: a) zateznih karakteristika elastomernih materijala, b) tvrdoće i c) promjene tvrdoće. Dimenzije epruveta izražene u mm.

Zatezne karakteristike (prekidna čvrstoća, MPa i prekidno izduženje, %) utvrđeni su na mašini za ispitivanje zatezanjem, tip T-500, Tensometer Monsanto, slika 3, dok je tvrdoća ispitivana na uređaju za mjerenje tvrdoće (Shor A), Frank, slika 4. Za određivanje promjena standardom utvrđenih karakteristika korišteno je termouljno kupatilo, tip HAKE 3.



Slika 3. Mašina za ispitivanje zatezanjem, T-500



Slika 4. Uređaj za određivanje tvrdoće, Frank

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 prikazana su rezultati fizičko-mehaničkih karakteristika pripremljenih epruveta 60 FPM 10.1; 70 FPM 10.1; 80 FPM 14.1 i 90 FPM 14.1 prije starenja u radnim fluidima.

Tabela 1. Fizičko-mehaničke karakteristike gumenih smjesa 60 FPM 10.1; 70 FPM 10.1; 80 FPM 14.1 i 90 FPM 14.1.

Fizičko-mehaničke karakteristike	Jedinica mjere	Dobijene vrijednosti 60FPM10.1	Dobijene vrijednosti 70FPM10.1	Dobijene vrijednosti 80FPM14.1	Dobijene vrijednosti 90FPM14.1
Tvrdoća	HShA	62	69	79	85
Specifična težina	g/ cm ³	1,8458	1,8379	1,8428	1,8042
Prekidna čvrstoća	MPa	9,73	12,85	15,73	15,17
Prekidno izduženje	%	210	210	155	115

Sve dobijene vrijednosti prikazanih fizičko-mehaničkih karakteristika za sve četiri testirane gumene smjese su u okviru vrijednosti utvrđenih za fluorirane elastomerne materijale primjenjive za izradu gumenih dijelova motora i motorskih agregata u vazduhoplovstvu.

U tabeli 2 prikazani su rezultati ispitivanja promjene fizičko-mehaničkih karakteristika 60 FPM 10.1; 70 FPM 10.1; 80 FPM 14.1 i 90 FPM 14.1 pri standardom definisanim uslovima ispitivanja.

Tabela 2. Promjena fizičko-mehaničke karakteristika gumenih smjesa 60 FPM 10.1; 70 FPM 10.1; 80 FPM 14.1 i 90 FPM 14.1 u radnim fluidima i definisanim uslovima ispitivanja

Radni fluid	Promjene fizičko-mehaničkih osobina	Jed. mjere	Radni uslovi	Dobijene vrijednosti			
				60 FPM 10.1	70 FPM 10.1	80 FPM 14.1	90 FPM 14.1
Avioturbinsko sintetičko ulje Mobil Jet Oil 2	Promjena tvrdoće	HShA	$t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\tau = 70\text{ h}$	5	3	4	7
	Promjena prekidne čvrstoće	%		- 18,3	- 17,6	- 16,5	- 19,0
	Promjena prekidnog izduženja	%		- 6,4	- 6,5	- 0,8	- 1,7
	Promjena zapremine	%		16,3	14,8	12,9	11,5
Otpornost na starenje u toplom vazduhu	Promjena tvrdoće	HShA	$t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\tau = 70\text{ h}$	1	0	5	1
	Promjena prekidne čvrstoće	%		- 0,4	8,2	8,1	15,7
	Promjena prekidnog izduženja	%		6,4	8,0	7,0	- 7,9
Otpornost na starenje u toplom vazduhu	Promjena tvrdoće	HShA	$t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\tau = 24\text{ h}$	4	2	0	0,1
	Promjena prekidne čvrstoće	%		-0,4	-15,6	- 6,8	- 7,7
	Promjena prekidnog izduženja	%		- 12,3	-14,5	- 3,9	4,5
	Gubitak mase	%		5,2	5,7	5,1	4,5
Topli vazduh Trajna deformacija sabijanjem, Tdh	Zaostala deformacija nakon sabijanja	%	$t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\tau = 24\text{ h}$	13,8	11,4	13,5	-
Temperatura krtosti	-	$^{\circ}\text{C}$	-	-25	-23	-21	-21

Prema rezultatima ispitivanja prikazanim u tabeli 2, ostvarena je zadovoljavajuća promjena zapreminskog bubrenja u avioturbinskom sintetičkom ulju Mobil Jet Oil 2 i u okviru su vrijednosti koje propisuje proizvođač „Mobil“ za fluorirane elastomerne materijale (od 5 do 25%). Dobijene vrijednosti otpornosti na starenje u avioturbinskom sintetičkom ulju Mobil Jet Oil 2 ne mogu biti poređene sa zahtjevima navedenim u standardu SNO 7196/89, (verifikovani zamjenitelj avioturbinskog sintetičkog, srednjeg ulja SNO 6821 je avioturbinsko sintetičko ulje Mobil Jet Oil 2, MIL-PRF-23699F). Ostali dobijeni rezultati ispitivanja promjene otpornosti za sve četiri testirane gumene smjese su u saglasnosti sa zahtjevima za kvalitet fluoriranih elastomernih materijala u radu definisanim standardom.

ZAKLJUČAK

Prema rezultatima ispitivanja fizičko-mehaničkih karakteristika gumenih smjesa 60 FPM 10.1; 70 FPM 10.1; 80 FPM 14.1 i 90 FPM 14.1 iz proizvodnog programa PPT Zaptivke a.d. Trstenik, dobijenih na standardnim epruvetama, zadovoljeni su kriterijumi prihvatljivosti.

Nakon posmatranja testiranih epruveta pri uvećanju do 10 puta nisu uočeni tragovi prouzrokovani vještačkim starenjem, kako u struji toplog vazduha pri definisanim uslovima ispitivanja, tako ni u avioturbinskom sintetičkom ulju Mobil Jet Oil 2.

Obzirom na predhodno navedeno, pristupilo se izradi probnih gotovih dijelova motora i motorskih agregata u cilju izvođenja homologacionih i eksploatacionih ispitivanja.

LITERATURA

- [1] M.Grabovac: Razvoj elastomernih materijala za proizvodnju GZM za vazduhoplove i usvajanje standardnih metoda kontrole kvaliteta, VZ "Orao", Rajlovac, 1995.
- [2] Fluorirani elastomerni materijali, SNO 7196/89.
- [3] B. Arsenović, Z. Karać, S. Kovačević: Specifična ispitivanja GZM 60 FPM 10.1;70 FPM 10.1; 80 FPM 14.1 i 90 FPM 14.1, S-98/09, "Orao" a.d. 2009.
- [4] "Dupont" Viton fluoroelastomer, Viton A 401 C, 7/94.
- [5] "VITON" E60C Fluoroelastomer Sales Specification, I/1991.
- [6] "AUSIMONT" TECNOFLON Fluoroelastomers, FOR 532, Tehnical information, 2009.
- [7] "Mobil Jet Oil II-Characteristics", MIL-PRF-23699F.
- [8] ASTM D395-89; ASTM D1414-90.
- [9] "Orao" a.d.: OQM-02-029. Upravljanje projektom.
- [10] "Orao" a.d. Reosvajanje izrade GZM za motore familije VIPER (22-6,632-41 i 633-43) i njihovih agregata, 29-00-009, SIRA 2009.



TESTING OF MECHANICAL AND STRUCTURALLY- MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF SILVER COATINGS

ISPITIVANJE MEHANIČKIH I STRUKTURNO-MORFOLOŠKIH KARAKTERISTIKA PREVLAKA SREBRA

¹Božidarka Arsenović, ²Mohamed Mokhtar

¹Nezavisni univerzitet Banja Luka; Ekološki fakultet; „ Orao“ a.d., Bijeljina, Republika. Srpska,
²„Aero Komplex 105“, Tamahint, Libyana Yamahiry (MMSG 60@gmail.com)

Abstract

This paper shows silver coating characteristics derived from electro-chemical precipitation of industrial solution of chemical composition: 47,5 g/dm³ AgCN and 50 g/dm³ KCN, applied to test pieces-specimen and the original part of Viper 22-6 engine (frontal adjustment ring, V 4799, on compressor rotor assy). Samples for testing quality of applied coatings were cut out of the test pieces-specimen, when microhardness HV 0,2 and adhesion of the coating with basic material were determined. Additionally, the paper shows microphotographs of metallographic photographs which helped in providing answer to the question of relation between basic material and applied coating, as well as porosity and coating thickness, photographed at three cross-sections of the original engine part. Achievement of satisfactory mechanical and structurally-morphological characteristics of the silver coating, applied, both, to test pieces and the original part of Viper 22-6 engine, is confirmed. The tested original part (frontal adjustment ring, V 4799) was installed to the engine with serial number 10 360, and the engine satisfied all the required testing performed on the test bench.

Keywords: electro-chemical precipitation, mechanical and structurally-morphological characteristics, microphotographs of metallographic photographs, silver coating.

Izvod

U radu su prikazane karakteristike prevlaka srebra dobijenih elektrohemijskim taloženjem iz rastvora industrijskih razmjera sastava: 47,5 g/dm³ AgCN i 50 g/dm³ KCN, nanešenim na probne uzorke – epruvete i na originalni dio motora Viper 22-6 (prednji podešavajući prsten, V 4799, sa sklopa rotora kompresora). Uzorci za ispitivanje kvaliteta nanešenih prevlaka isijecani su iz probnih komada – epruveta gdje je utvrđena mikrotvrdoća HV 0,2 i adhezija prevlake sa osnovnim materijalom. Pored toga, u radu su prikazane mikrofotografije metalografskih snimaka pomoću kojih se dao odgovor na pitanje veze između osnovnog materijala i nanešene prevlake, kao i poroznosti i debljine prevlake snimljenih na tri poprečna presjeka originalnog dijela motora. Potvrđeno je postizanje zadovoljavajućih mehaničkih i strukturno-morfoloških karakteristika, kako na prevlaci srebra nanešenoj na probne uzorke, tako i na originalnom dijelu motora Viper 22-6. Testirani originalni dio (prednji podešavajući prsten, V4799) je ugrađen u motor serijskog broja 10 360 a motor je zadovoljio sva potrebna ispitivanja obavljena na probnom ispitnom stolu.

Ključne riječi: elektrohemijsko taloženje, mehaničke i strukturno-morfološke karakteristike, mikrofotografije metalografskih snimaka, prevlaka srebra.

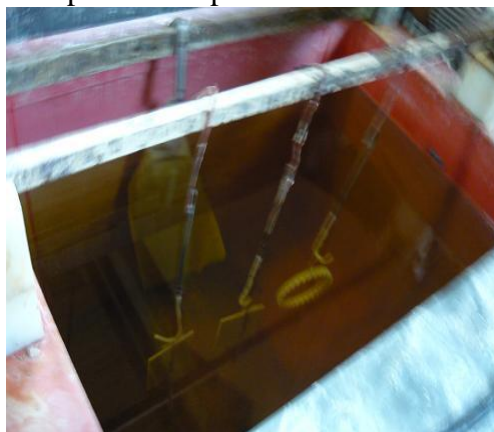
UVOD

Završna obrada u vazduhoplovnoj industriji je integralan i vrlo važan dio za većinu procesa izrade avionskih dijelova. Dijelovi motora u procesu eksploatacije izloženi su raznim štetnim djelovanjima kao što su dejstvo atmosfere, agresivnih medija, visoke radne temperature i slično. Pod dejstvom ovih faktora dolazi do pojave korozije što je potrebno spriječiti [2]. U tu svrhu se primjenjuju metalne prevlake koje se na osnovni materijal nanose hemijskim ili elektrohemijskim putem. Zaštitne prevlake povećavaju otpornost na koroziju, habanje i abraziju, modifikuju fizičko-mehaničke karakteristike površina materijala, povećavajući kvalitet obrađene površine zaštićivanog predmeta. Takođe, pored zaštite od korozije metalne galvanske prevlake se nanose u svrhu regeneracije oštećenih dijelova, poboljšanja električne provodljivosti na kontaktnim mjestima, pripreme površine za bojenje i td. Postupci i načini nanošenja ovih prevlaka zasnivaju se na elektrohemijskim procesima taloženja iz rastvora (prevlake hroma, cinka, kadmijuma, bakra, srebra i td, kao i anodna oksidacija aluminijuma).

S tim u vezi, u radu su predstavljeni kompleksni rezultati ispitivanja mehaničkih i strukturno-morfoloških karakteristika nanešene prevlake srebra na probne uzorke-epruvete i prednji podešavajući prsten sklopa rotora kompresora motora Viper 22-6.

EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci za ispitivanje su isijecani iz probnih komada – epruveta (12,2x 6,4 x 2) mm na koje je izvršeno nanošenje prevlake srebra postupkom elektrohemijskog taloženja iz rastvora srebra sastava $47,5 \text{ g/dm}^3 \text{ AgCN}$ i $50 \text{ g/dm}^3 \text{ KCN}$ pri temperaturi 25°C , gustini struje $0,8 \text{ A/dm}^2$ u trajanju od 15 minuta. Nanošenju prevlaka srebra predhodile su i druge tehnološke operacije i postupci taloženja: parno odmašćivanje u 1,1,1 trihlorethanu; ispiranje, kako u protočnoj hladnoj, tako i u vrućoj vodi pri $t = 80^\circ\text{C}$ i sušenje komprimovanim vazduhom; elektrohemijsko odmašćivanje u rastvoru preparata Uniklin 253 koncentracionog broja tačaka 56; nagrizanje epruveta i originalnog dijela motora u HCl (179 g/dm^3). Nanošenje film-Ni izvršeno je iz rastvora zapremine 924 dm^3 sastava $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 350 g/dm^3 i HCl $32,5 \text{ g/dm}^3$ pri 4 A/dm^2 u trajanju od 2 minuta, dok je film-Ag nanešen iz rastvora sastava AgCN 3 g/dm^3 i KCN 40 g/dm^3 pri $2,5 \text{ A/dm}^2$. Nakon elektrohemijskog taloženja srebra izvršena je pasivizacija testiranih uzoraka u rastvoru $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ koncentracije $7,3 \text{ g/dm}^3$ pri $2,5 \text{ V}$ u trajanju od 3 minuta. Mjerenje mikrotvrdoće nanešenih prevlaka srebra vršeno je metodom po Vickersu sa opterećenjem $1,961 \text{ N}$ (HV 0,2) uređajem za određivanje mikrotvrdoće Karl Frank, tip 38536 na uzorcima za metalografska ispitivanja. Mjesta mjerenja mikrotvrdoće prevlake srebra na prstenu i epruvetama prikazana su na slici 2 (pod a i b).



(a)



(b)

Slika 1. Elektrohemijsko taloženje prevlaka srebra na probnim uzorcima-epruvetama i prednjem podešavajućem prstenu sklopa rotora kompresora (a); izgled prednjeg podešavajućeg prstena sklopa rotora kompresora, V 4799 na koga je nanijeta prevlaka Ag (b)

Metalografska ispitivanja vršena su na metalografskom mikroskopu "Carl Zeiss", tip Neophot 21 na pripremljenim metalografskim uzorcima prstena. Nakon poliranja u trajanju od 4 minute (predpoliranje, fino poliranje i završno poliranje) izvršeno je nagrivanje uzoraka u rastvoru sastava $100 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{ cm}^3$ zasićenog rastvora $\text{NaCl} + 900 \text{ cm}^3$ destilovane vode. Debljina prevlake mjerena je na metaliziranim dijelovima pomoću metalografskog mikroskopa na uzorcima za metalografska ispitivanja, a pri uvećanju od 100 puta. Poroznost nanešene prevlake utvrđena je na uzorcima u nenagriženom stanju pri uvećanju od 200 puta.

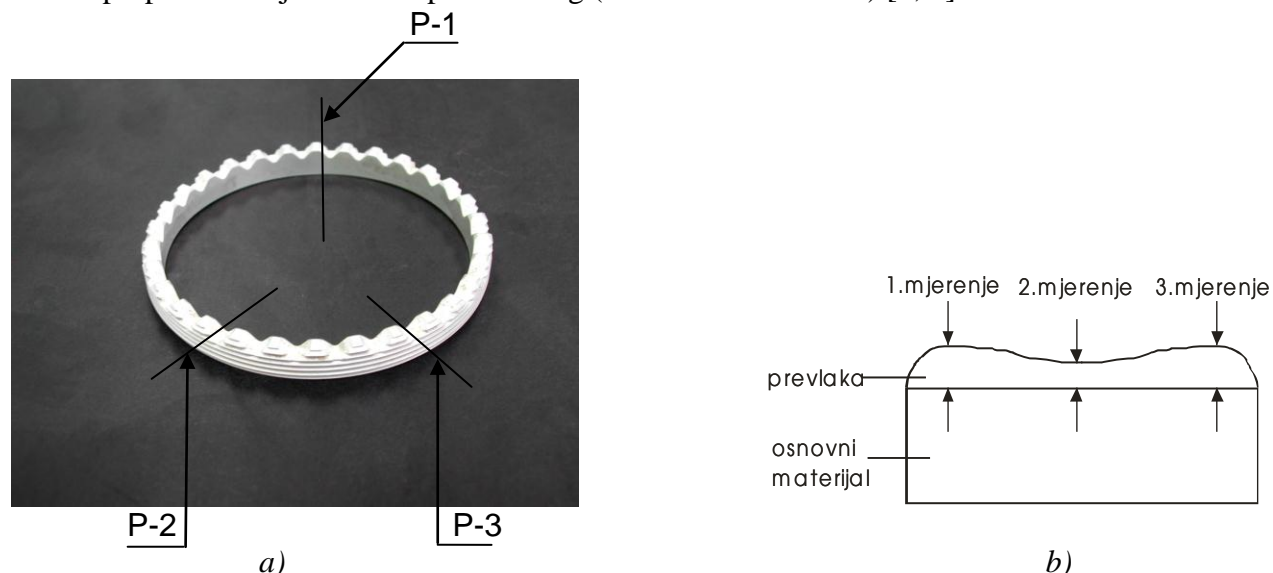
REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 prikazana su mjesta mjerenja i dobijene vrednosti mikrotvrdoće HV 0,2 na prevlaci srebra nanešenoj na epruvete i prednji podešavajući prsten sa sklopa rotora kompresora.

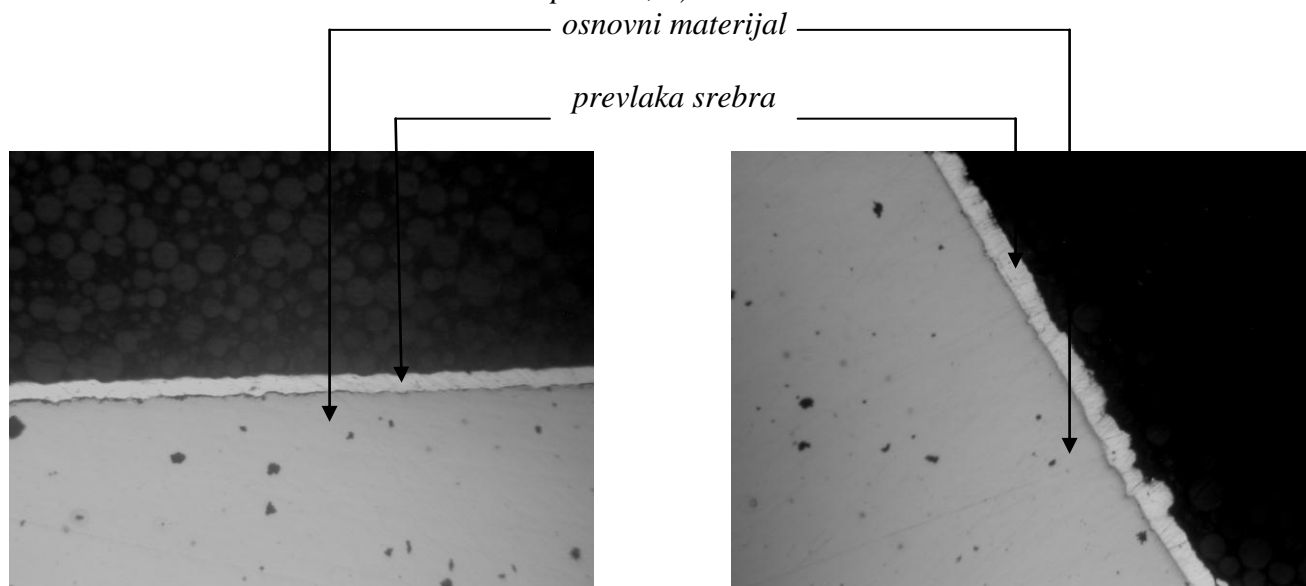
Tabela 1. Mjerna mjesta na prevlakama srebra i rezultati mikrotvrdoće, HV 0,2

OZNAKA UZORKA		MJESTO MJERENJA MIKROTVRDOĆE NA PREVLACI SREBRA	IZMJERENA TVRDOĆA HV 0,2
Epruveta 1		1.mjerenje	123
		2.mjerenje	123
		3.mjerenje	118
Epruveta 2		1.mjerenje	123
		2.mjerenje	123
		3.mjerenje	123
Prednji podešavajući prsten sklopa rotora kompresora	P-1	1.mjerenje	118
		2.mjerenje	123
		3.mjerenje	118
	P-2	1.mjerenje	123
		2.mjerenje	123
		3.mjerenje	118
	P-3	1.mjerenje	123
		2.mjerenje	123
		3.mjerenje	123

Prema rezultatima prikazanim u tabeli 1, tvrdoća prevlake srebra, kako na epruvetama, tako i na prednjem podešavajućem prstenu, se kreće u intervalu od 118 HV 0,2 do 123 HV 0,2 i nalazi se u okviru propisanih vrijednosti za prevlake Ag (od 60 HB do 130 HB) [2, 3].



Slika 2 : Šematski prikaz mjesta presijecanja i mjerenja tvrdoće prevlake Ag na presjeku prstena, a) i epruvete, b)



Slika 3. Mikrofotografije izgleda spoja osnovnog materijala i prevlake srebra na epruveti 1, a) i prednjem podešavajućem prstenu (presjek P-1), Uvećanje 100 X

Na posmatranim presjecima originalnog dijela rotora kompresora zapažena je dobra veza između osnovnog materijala i nanešene prevlake, posmatranjem uzorka pri uvećanju od 200 puta nije uočeno prisustvo pora.

U tabeli 2 prikazani su rezultati mjerenja debljine prevlake srebra na epruvetama (rezultati se odnose na po 3 mjerenja) i po posmatranim presjecima (po 3 mjerenja po jednom presjeku), rađeno pri uvećanju 100 puta.

Tabela 2. Rezultati mjerenja debljine prevlake Ag na epruvetama i po presjecima prednjeg podešavajućeg prstena

OZNAKA UZORKA	IZMJERENE VRIJEDNOSTI DEBLJINE PREVLAKE PO PRESJECIMA, μm								
	P - 1			P - 2			P - 3		
	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje
Epruveta 1	30,0	30,4	30,4	-	-	-	-	-	-
Epruveta 2	30,1	30,5	30,0	-	-	-	-	-	-
Prednji podešavajuć i prsten	34,4	34,0	34,7	34,2	34,9	34,6	34,9	35,0	35,0

Prema rezultatima izmjerenih debljina prevlake može se zaključiti da se debljine prevlake za epruvete kreću u intervalu od 30,0 μm do 30,5 μm a za originalni dio rotora kompresora od 34,0 μm do 35,0 μm i nalaze se u okviru prihvatljivih vrijednosti [2].

Iz prikazanih mikrofotografija, (slika 3) očigledno je da je postignuta dobra veza osnovnog materijala i nanešene prevlake i kod probnih uzoraka - epruveta i prednjeg podešavajućeg prstena rotora kompresora, pri posmatranju uzoraka u nenagriženom stanju potvrđena je dobra poroznost prevlake.

Na slici 4 prikazan je izgled prednjeg podešavajućeg prstena u sklopu (rotor kompresora motora Viper 22-6) .



Slika 4. Izgled prednjeg podešavajućeg prstena u sklopu (rotor kompresora motora Viper 22-6)

ZAKLJUČAK

Prema rezultatima ispitivanja mehaničkih i strukturno-morfoloških karakteristika prevlake srebra na posmatranim presjecima prednjeg podešavajućeg prstena sa sklopa rotora kompresora motora Viper 22-6, postupkom elektrohemijskog taloženja srebra, kao i prikazanim predhodnim međuoperacijskim postupcima, zadovoljeni su kriterijumi prihvatljivosti.

Pri metalografskom ispitivanju nije uočeno prisustvo pora u prevlaci, ostvarena je dobra veza između osnovnog materijala i nanešene prevlake, debljina prevlake je u dozvoljenim granicama.

LITERATURA

- [1] S. Đorđević, M. Maksimović, M.G. Pavlović, K.I. Popov: *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, Beograd, 1998.
- [2] Г.В.Болотников: Установка ВПТ-12М, Инструкция по эксплуатации (ИЕВГ 681.311.011.ИЕ)
- [3] W. Blum, G.B.Hogaboom: *Principles Of Electroplating And Electroforming*; Hill Book Company, Inc 1949.
- [4] H. Šuman: Metalografija, TMF Univerzitet u Beogradu, 24-52, 1981.
- [5] ROLLS ROYCE Standardi: QAS A.12.
- [6] B.Arsenović, Z.Živić, S.Vulić, B.Ivanović: Karakteristike termozaštitnih prevlaka VSDP-11, XII YUCORR, Tara, 2010.
- [7] VZ"Orao": Uputstvo za ispitivanje karakteristika termozaštitnih prevlaka na lopaticama 1. i 2. stepena rotora turbine motora RD 33, OP-12-00-008, SLAB, 2003.
- [8] "Orao" a.d.: Program verifikacionih ispitivanja termozaštitnih prevlaka na lopaticama 1. i 2. stepena rotora turbine motora VIPER 632/633, 023/11-33, SIRA, 2006.
- [9] "Orao" a.d.: OQM-02-029. Upravljanje projektom.
- [10] "Orao" a.d. Reosvajanje izrade GZM za motore familije VIPER (22-6, 632-41 i 633-43) i njihovih agregata, 29-00-009, SIRA 2009.



THERMAL CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE HYBRID MATERIALS PREPARED USING CHEMICALLY MODIFIED SILICA

TOPLOTNA SVOJSTVA POLISTIRENSKIH HIBRIDNIH MATERIJALA DOBIJENIH UPOTREBOM HEMIJSKI MODIFIKOVANOG SILICIJUM DIOKSIDA

Oskar Bera, Branka Pilić, Jelena Pavličević, Mirjana Jovičić

University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija

jovicic.mirjana@gmail.com

Abstract

Polymer nanocomposites have gained great scientific and technological interest due to the possibility of improving thermal and other properties at very low nanoparticles content compared to conventional unfilled polymers. During the synthesis of nanocomposites, it is very important to distinguish uniform dispersion of nanoparticles in polymer matrix. In this work, the surface of silica nanoparticles was treated with hexamethylene-diisocyanate (HMDI) and allyl alcohol, in order to convert silanol to vinyl groups, which are suitable for further radical polymerization with styrene. The content of silica nanofillers in polystyrene was varied (2, 5 and 10 wt. %). Chemical structure of obtained hybrid materials was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Thermal properties of obtained nanocomposites were characterized using differential scanning calorimetry (DSC). Thermogravimetric analysis (TGA) was utilized for the investigation of polystyrene nanocomposites thermal degradation. It was found that polystyrene glass transition and degradation temperature were increased by increasing of the silica content.

Key words: Nanocomposites, Polystyrene, Silica

Izvod

Polimerni nanokompoziti su privukli veliku pažnju nauke i tehnologije zbog mogućnosti poboljšanja toplotnih i drugih svojstava polimera pri veoma niskom sadržaju punila. Tokom sinteze nanokompozita, veoma je važno da se postigne što bolja raspodela nanočestica u polimernoj matrici. U ovom radu je površina silicijum dioksida tretirana heksametilen-diizocijanatom (HMDI) i alil alkoholom u cilju prevođenja silanolnih grupa u vinilne, koje su pogodne za radikalnu polimerizaciju sa stirenom. Sintetisani su uzorci sa različitim sadržajem silicijum dioksida u polistirenu (2, 5 i 10 mas. %). Hemijska struktura dobijenih hibridnih materijala je određena pomoću infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Toplotna svojstva su ispitivana diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom (DSC). Termička stabilnost polistirenskih nanokompozita je praćena pomoću termogravimetrijske analize (TGA). Uočeno je da se sa porastom sadržaja silicijum dioksida povećava temperatura prelaska u staklasto stanje, kao i termička stabilnost sintetisanih nanokompozita.

Ključne reči: Nanokompoziti, Polistiren, Silicijum dioksid

Uvod

Polimerni nanokompoziti predstavljaju klasu ojačanih polimera sa malim sadržajem čestica punila nanometarskih veličina [1]. Njihova jedinstvena svojstva su posledica površinskog napona, hemijske strukture površinskog sloja i veličine dispergovane faze. Mogućnost kontrole oblika, morfologije i topologije faza od mikroskopske do makrometarske skale su još jedna od prednosti ovih materijala [2]. Međufazna površina određuje stepen interakcija u sistemu, a time i svojstva kompozita. Posledica nanometarskih dimenzija čestica je velika međufazna površina polimer/punilo, odnosno jaka interakcija između njih, što je neophodno za postizanje dobrog ojačavajućeg efekta.

Veza između lanca makromolekula i površine nanočestica može biti hemijska ili fizička [3]. Metode kovalentnog kalemljenja se upotrebljavaju kada je potrebno postići stabilnu međupovršinsku kompatibilnost dve faze. Makromolekuli koji su u direktnom kontaktu sa površinom punila mogu zauzeti znatno manji broj konformacija. Manja pokretljivost polimernih lanaca u međufazi uzrokuje znatne promene toplotnih i mehaničkih svojstava nanokompozita. Stoga, nanopunila imaju uticaj na temperaturu prelaska u staklasto stanje (T_g) polimera [4, 5]. Mogućnost primene polimernih materijala umnogome zavisi od njihove T_g , pa je izučavanje uticaja čestica na toplotna svojstva od velikog značaja. Dodatak nanočestica silicijum dioksida u matricu polistirena prouzrokuje povećanje vrednosti T_g i termičke stabilnosti [6].

Cilj ovog rada je bio razvoj metode za dobijanje nanokompozita na osnovu polistirena i silicijum dioksida radikalnom polimerizacijom u masi i ispitivanje uticaja koncentracije silicijum dioksida na toplotna svojstva polistirena. Površina silicijum dioksida je modifikovana heksametilen diizocijanatom i alil alkoholom u cilju uvođenja vinilnih grupa na površinu silicijum dioksida, koje su pogodne za radikalnu polimerizaciju sa stirenom. Hemijska struktura dobijenih hibridnih materijala je određena pomoću infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), dok je uticaj udela nanočestica na toplotna svojstva ispitivan pomoću diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA).

Ekspperimentalni deo

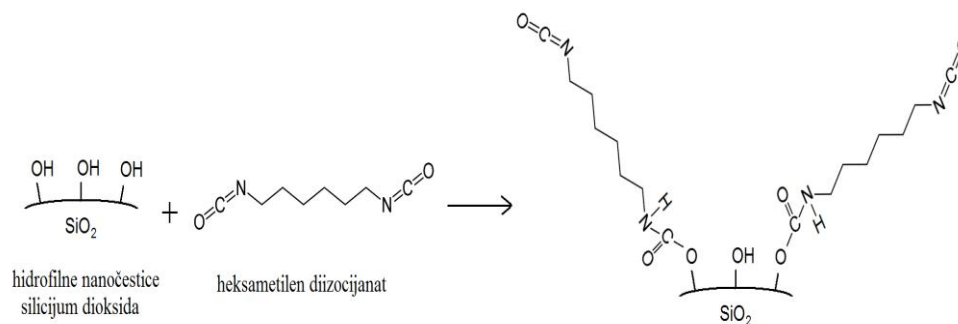
Sirovine

Za sintezu polistiren/silicijum dioksid nanokompozita korišćene su sledeće sirovine:

- Stiren – dobijen iz fabrike sintetskog kaučuka (FSK) u Elemiru, Srbija. Prečišćavanje stirena je izvršeno ispiranjem sa vodenim rastvorom natrijum-hidroksida (NaOH). NaOH je uklonjen ispiranjem destilovanom vodom, dok je voda uklonjena dodatkom bezvodnog natrijum-sulfata.
- Hidrofilni silicijum dioksid – AEROSIL 380 (Evonik, Nemačka) prosečne veličine čestica od 7nm.
- Heksametilen diizocijanat (HMDI) – Fluka, Nemačka
- Dibutil-kalaj-dilaurat (DBTDL) – Sigma-Aldrich, Nemačka
- Alil alkohol – NRK Inženjering, Beograd, Srbija
- 2,2'-Azobis(2-metilpropionitril) (AIBN) – Fluka, Nemačka
- Tetrahidrofur (THF) – Sigma-Aldrich, Nemačka

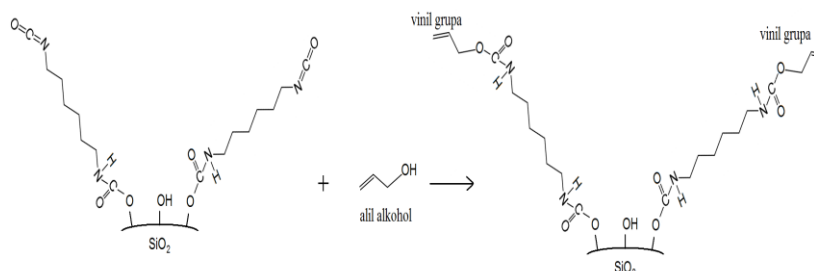
Uvođenje vinilnih grupa na površinu silicijum dioksida

Modifikacija hidrofilnog silicijum dioksida se ostvaruje u dva koraka. Prvo se uvodi cijano grupa reakcijom silanolne grupe sa heksametilen diizocijanatom (Slika 1) koji je dodat nakon dispergovanja silicijum dioksida u tetrahidrofuranu. Reakcija se odvija na sobnoj temperaturi uz primenu mehaničkog i ultrazvučnog mešanja i uz prisustvo DBTDL-a kao katalizatora.



Slika 1. Reakcija između HMDI-a i silanolne grupe na površini silicijum dioksida

Nakon reakcije HMDI-a i silicijum dioksida, reakcionoj smeši je dodat alil alkohol da bi se omogućilo uvođenje vinilne grupe koja je pogodna za reakciju sa stirenom (slika 2).



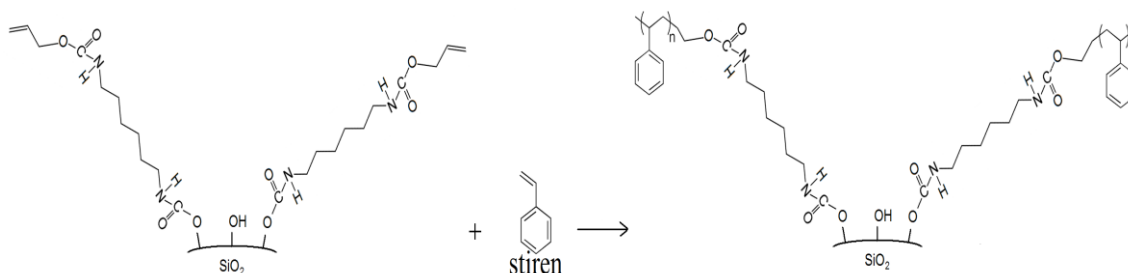
Slika 2. Uvođenje vinilnih grupa na površinu silicijum dioksida

Posle reakcije, tetrahidrofuran se uparava na temperaturi od 100 °C u trajanju od 12 h. Dobijen je beli prah.

Reaktanti koji su korišteni za pripremu površine nanočestica silicijum dioksida su dodati u stehiometrijskom odnosu, polazeći od broja hidroksilnih grupa koje se nalaze na površini nanočestica. Broj hidroksilnih grupa je određen na osnovu silanolnog broja (2 OH/nm²).

Reakcija modifikovanog silicijum dioksida sa stirenom

Stiren polimerizuje u masi radikalnom polimerizacijom. U reakcionoj smeši su prisutni stiren, inicijator i prethodno tretirani silicijum dioksid. Kao inicijator se koristi AIBN. Njegova masa u reakcionoj smeši odgovara 1 % mase stirena. Prvi korak je rastvaranje AIBN-a u stirenu i dobijanje homogenog rastvora. Zatim je odvojeno četiri puta po 15 ml ovog rastvora. U tri rastvora je dodata odgovarajuća količina prethodno pripremljenog silicijum dioksida tako da njegovi maseni udeli budu 2, 5 i 10 %. Četvrti rastvor je iskorišćen za polimerizaciju čistog polistirena kao referentnog uzorka. Reakciona smeša je polimerizovala na temperaturi 120 °C u trajanju od 3 h. Dobijen je čvrst, prozirni materijal. Na slici 3 je prikazana reakcija polimerizacije stirena u prisustvu prethodno modifikovanog silicijum dioksida.



Slika 3. Reakcija između modifikovanog silicijum dioksida i stirena

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom signala (FTIR)

Da bi se odredila hemijska struktura dobijenog nanokompozita polistiren/silicijum dioksid, izvršena su ispitivanja pomoću infracrvene spektroskopije sa Furijeovim transformacijama signala. Korišćen je FTIR uređaj Thermo Nicolet Nexus 670. Opseg talasnog broja je bio od 4000 cm^{-1} do 500 cm^{-1} , a rezolucija snimanja je iznosila 2 cm^{-1} .

Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC)

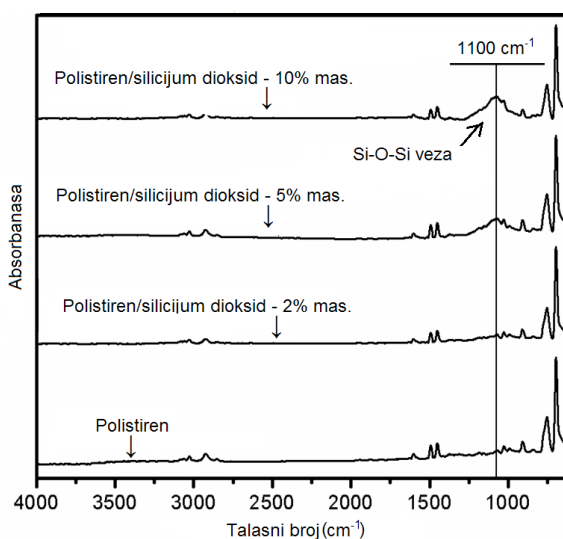
Temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) sintetisanih nanokompozita su određene DSC metodom. Korišćen je diferencijalni kalorimetar DSC Q20, TA Instruments. Da bi se poništila termička istorija uzorci su prvo zagrejani do 250 °C , potom ohlađeni do 60 °C , a zatim ponovo zagrejani do 140 °C , brzinom od 10 °C/min . Vrednosti T_g su određene iz drugog zagrevanja kao sredina intervala prelaska.

Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termička stabilnost sintetisanih nanokompozita određena je termogravimetrijskom analizom, korišćenjem TGA instrumenta, model Q50, TA Instruments. Merenja su izvođena u atmosferi azota pri protoku od $100\text{ cm}^3/\text{min}$, u temperaturnom intervalu od 100 do 500 °C , brzinom zagrevanja od 10 °C/min . Masa uzoraka je iznosila oko 3 mg .

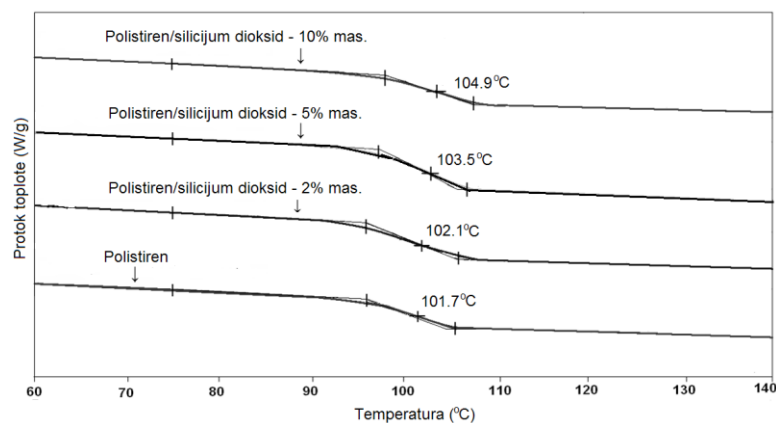
Rezultati i diskusija

FTIR spektri sintetisanih nanokompozita u kojima je udeo silicijum dioksida 2, 5 i 10 mas. % kao i čistog polistirena prikazani su na slici 4.



Slika 4. FTIR spektri sintetisanih nanokompozita i čistog polistirena

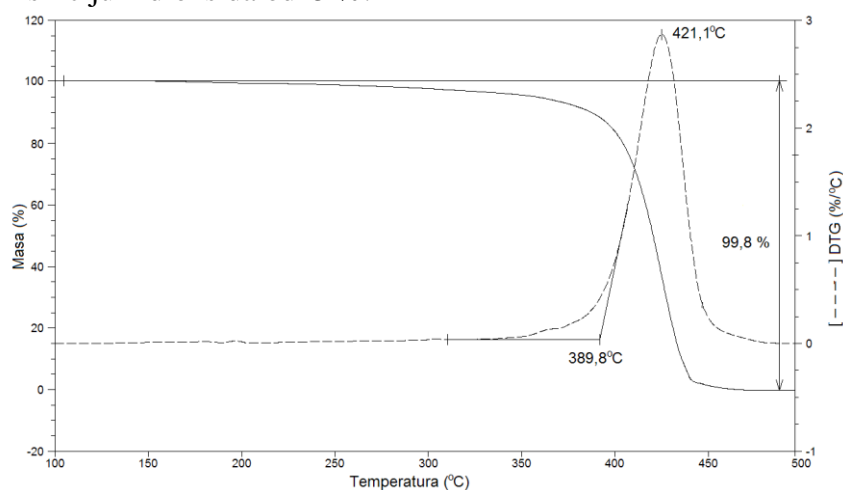
Na spektru čistog polistirena mogu se uočiti karakteristični pikovi za polistiren. Pikovi na 3062 , 3082 , 3105 , 758 i 697 cm^{-1} potvrđuju prisustvo veze C-H u aromatičnom prstenu, pikovi na 2925 cm^{-1} alifatičnu vezu C-H, a pikovi na 1458 i 1496 cm^{-1} C-C vezu u stirenu. Pored pikova karakterističnih za polistiren, javlja se pik na 1100 cm^{-1} koji potiče od istezanje Si-O-Si veze, a oni su uočljiviji kako raste sadržaj silicijum dioksida. Odsustvo pika na 2270 cm^{-1} , koji je karakterističan za izocijanatnu grupu, ukazuje na potpunu konverziju ovih grupa.



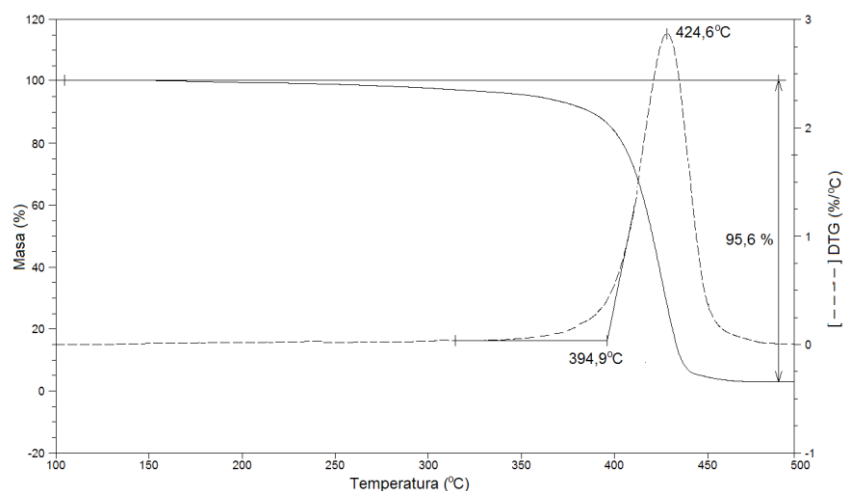
Slika 5. DSC krive sintetisanih nanokompozita i čistog polistirena

Na osnovu dobijenih DSC termograma, prikazanih na slici 5, uočava se da vrednost T_g sintetisanog nanokompozita raste sa porastom udela nanočestica. Povećanje temperature prelaska u staklasto stanje je najverovatnije posledica imobilizacije lanaca polistirena usled ostvarene hemijske veze sa silicijum dioksidom.

Na slici 6 prikazane su termogravimetrijska (TG) i derivaciona termogravimetrijska (DTG) kriva za čist polistiren, dok je na slici 7 prikazana TG i DTG kriva dobijena za nanokompozit sa masenim udelom silicijum dioksida od 5 %.



Slika 6. TG i DTG kriva čistog polistirena. Brzina zagrevanja je 10 °C/min



Slika 7. TG i DTG kriva nanokompozita sa masenim udelom silicijum dioksida od 5 %. Brzina zagrevanja je 10 °C/min

Na TG krivi za čist polistiren (slika 6) primećuje se mali gubitak mase u temperaturnom opsegu od 175 °C do 390 °C što je karakteristično za polistiren. Dekompozicija polistirena počinje na temperaturi od oko 390 °C sa odgovarajućim DTG pikom na T= 421 °C. Iz ostatka preostalog nakon termogravimetrijske analize utvrđena je masa i udeo silicijum dioksida ugrađenog u matricu polistirena. Na DTG krivi se uočava samo jedan korak procesa razgradnje. Poređenjem rezultata, za čist polistiren i nanokompozita sa prisustvom silicijum dioksida od 5 %, potvrđeno je da je dobijeni nanokompozit termički stabilniji (dekompozicija započinje na 395 °C, sa odgovarajućim DTG pikom na T= 425 °C (slika 7)).

Zaključci

Metodom kovalentnog kalemljenja su uspešno sintetisani polistiren/silicijum dioksid nanokompoziti. Rezultati FTIR analize dobijenih nanokompozita ukazuju na odsustvo pika na 2270 cm⁻¹, koji je karakterističan za izocijanatnu grupu, što znači da je došlo do potpune konverzije ovih grupa. Površina pika na 1100 cm⁻¹, koji se pripisuje istezanju Si-O-Si veze, povećava se kako se povećava udeo silicijum dioksida u materijalu. DSC ispitivanjima utvrđeno je da se sa povećanjem udela silicijum dioksida povećava temperatura prelaska u staklasto stanje. Temperatura prelaska u staklasto stanje čistog polistirena je 101.7 °C, a temperatura prelaska u staklasto stanje dobijenih nanokompozita sa masenim udelima silicijum dioksida 2, 5, 10 % se povećala za 0.4, 1.8 i 3.2 °C, respektivno. Pomoću TGA metode je utvrđeno da su svi dobijeni materijali termički stabilni do temperature 375 °C. Takođe, potvrđeno je da je već pri masenom udelu silicijum dioksida od 5 % nanokompozit termički stabilniji od čistog polistirena.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije na finansijskoj pomoći tokom izrade ovog rada (Projekat broj 45022).

Reference

- [1] Manias, E., Polizos, G., Nakajima, H., Heidecker, M.J., *Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology*, Chapter 2 in Flame Retardant Polymer Nanocomposites, Morgan, A. B., Wilkie, C. A., John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- [2] Castelvetro V., De Vita C, *Adv. Colloid. Interfac.* 2004, 108-109, 167–185.
- [3] Ranjan R., *Surface modification of silica nanoparticles*, Ph.D. Thesis, University of Akron, 2008.
- [4] Hergeth W., Steinau U., Bittrich H., Simon G., Schmutzler K., *Polymer* 1989, 30, 254-258.
- [5] Isaka K., Shiba Y.K., *J. Appl. Polym. Sci.* 1978, 22, 3135-3143.
- [6] Bera O., Pilić B., Pavličević J., Jovičić M., Holló B., Mészáros Szécsényi K., Špírkova M., *Thermochim. Acta* 2011, doi:10.1016/j.tca.2010.12.006.



**INFLUENCE OF WHITE BAUXITE AS A FLUX ON THE HYDROGEN
AND OXYGEN CONTENT IN THE STEEL**

**UTICAJ KORIŠĆENJA BIJELOG BOKSITA KAO TOPITELJA
NA SADRŽAJ VODONIKA I KISEONIKA U ČELIKU**

Žarko Radović¹, Aleksandra Jošanović², Milisav Lalović¹

¹ *University of Montenegro, Faculty of Metallurgy and Technology, Podgorica,* ² *Steel Plant Nikšić*

¹ *Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet Podgorica,* ² *Željezara Nikšić*

Abstract

Influence of white bauxite, as a flux in secondary metallurgy, on hydrogen and oxygen content in the liquid steel was analyzed in this work. So far, for synthetic slag forming in process of steelmaking, CaF₂ was used as a flux, but the possibility of its substitute started is been examined because of its harmful effect to the environment. The research was made under conditions of industrial production of low-alloy steels, while the CaO/white bauxite ratio was varied. The analyses of hydrogen and oxygen content in liquid steel were done before and after vacuum treatment. The obtained results have showed that the using of white bauxite, as a component of slag may caused the gases content in the steel to be higher, but still within the quality limits.

Key words: flux, white bauxite, synthetic slag, oxygen and hydrogen content.

Izvod

U ovom radu analiziran je uticaj bijelog boksita, kao topitelja u sekundarnoj metalurgiji čelika, na sadržaj vodonika i kiseonika u tečnom čeliku. Za formiranje sintetičke troske, do sada, korišćen je CaF₂, ali se ispituju mogućnosti njegove zamjene, zbog štetnog uticaja na životnu sredinu. Ispitivanja su vršena u uslovima proizvodnje niskolegiranih čelika, pri čemu je za formiranje troske mijenjan odnos komponenata CaO/bijeli boksit. Analize sadržaja vodonika i kiseonika su vršene prije i poslije vakuumskog tretmana tečnog čelika. Rezultati istraživanja su pokazali da korišćenje bijelog boksita, kao komponente troske, uslovljava veći sadržaj gasova u čeliku, koji je, međutim, u granicama prihvatljivim sa stanovišta kvaliteta čelika.

Ključne riječi: topitelj, bijeli boksit, sintetička troska, sadržaj vodonika i kiseonika

Uvod

Kalcijum fluorid (CaF_2) je neorgansko jedinjenje, koje se često u prirodi nalazi kao mineral ili kao kristal utisnut u krečnjak. Može biti bezbojan ili obojen zbog prisustva primjesa (metalnih oksida). Važna osobina je da, već na 1360°C počinje da se topi, a na 1418°C potpuno prelazi u tečno stanje i ovo svojstvo omogućava široku primjenu CaF_2 kao topitelja u metalurškim procesima. Dodatak CaF_2 smanjuje viskozitet i snižava temperaturu topljenja sintetičke troske što pogoduje intenziviranju reakcija koje se odvijaju na granici metal – troska.^[1-2] Ovo ima pozitivan efekat na stepen uklanjanja sumpora, što je jedan od osnovnih ciljeva vanpećne obrade tečnog čelika. Prisustvo CaF_2 u metalurškim troskama, osim sniženja viskoziteta, uslovljava i povećanu rastvorljivost kalcijum oksida. Imajući u vidu ranije navedene konstatacije da je prisustvo slobodnog CaO u troski osnovni preduslov za efikasno uklanjanje sumpora, može se razjasniti pozitivan efekat CaF_2 . Mnoga istraživanja su pokazala^[3-7] da su fluoridni joni skloniji vezivanju sa kalcijumovim jonima nego sa silikatnim kompleksima. Ovo se objašnjava činjenicom da F^- joni zamjenjuju O^{2-} jone u tečnim binarnim silikatima, na račun kidanja $\text{Si} - \text{O}$ veza i osobine CaF^+ jona da se ponašaju kao rastvarajući agens. Behera^[8] pokazuje da je uticaj CaF_2 , na viskozitet troski, pri svim ispitivanim odnosima $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, najizraženiji pri relativno malim sadržajima CaF_2 .

Bijeli boksit je prirodna sirovina čija upotreba u metalurgiji čelika nije uobičajena. Kao osnovna komponenta za formiranje sintetičke troske pri vanpećnoj obradi čelika, do sada, korišćen je kalcijum fluorit. Međutim zbog negativnih efekata sa aspekta zaštite životne sredine, isti se pokušava zamijeniti nekim drugim komponentama, među koje spada i bijeli boksit. U okviru ovog rada istraživaće se efekti njegovog korišćenja na sadržaj vodonika i kiseonika u tečnom čeliku. Gasovi (vodonik, azot i kiseonik), u rastopljenom čeliku relativno se lako rastvaraju do ravnotežnog stanja. Ako se pritisak gasova iznad rastopa smanjuje vakuumiranjem ili produvavanjem argonom dolazi do smanjenja parcijalnog pritiska, a time i smanjenja sadržaja vodonika. Degazacija, osim od parcijalnog pritiska, zavisi i od sadržaja drugih elemenata.

Eksperimentalni dio

U cilju analize efekata korišćenja bijelog boksita kao komponente troske, pri vanpećnoj obradi čelika, izvršene su uporedne analize sadržaja vodonika i kiseonika u raznim čelicima, pri korišćenju dvije vrste troski: CaO -bijeli boksit (CaO-BB) i CaO-CaF_2 . Hemijski sastav ispitivanih čelika prikazan je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivanih čelika (mas.%)

R.b.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	V	Ti	B	Al	S	P	Pb	Sn
1	0,44	0,23	0,72	0,12	0,15	0,06	-	0,004	0,003	0,0005	0,027	0,028	0,006	0,015	0,02
2	0,37	0,31	0,51	1,06	1,38	0,21	0,005	0,008	0,004	0,0004	0,027	0,024	0,012	0,006	0,015
3	0,38	0,22	0,73	0,97	0,25	0,16	0,001	0,007	0,003	0,0006	0,025	0,02	0,013	0,006	0,016
4	0,43	0,30	0,63	1,19	0,17	0,03	-	0,007	0,003	0,0006	0,025	0,02	0,013	0,006	0,016

Analize sadržaja vodonika i kiseonika su vršene nakon formiranja sintetičke troske, tj. prije vakuumiranja i nakon vakuumskeg tretmana. Odnos komponenata u troski (CaO-BB i CaO-CaF_2), je mijenjan za dvije navedene tehnološke varijante. Na ovaj način je analiziran uticaj baziciteta

troske i odnosa $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, na intenzitet degazacije tečnog čelika. Step en uklanjanja gasova iz čelika izražen je jednačinama 1 i 2.

$$S_H = \frac{\Delta[H]}{[H]_1} \cdot 100 \% \quad (1)$$

$$S_O = \frac{\Delta[O]}{[O]_1} \cdot 100 \% \quad (2)$$

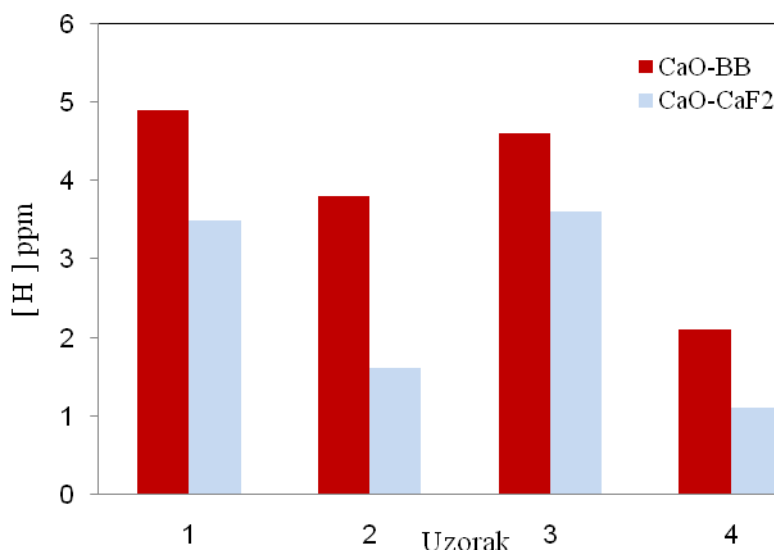
gdje su: $[H]_1$ i $[O]_1$ - početne koncentracije vodonika i kiseonika, prije vakuumiranja, (ppm),

$\Delta[H]$ i $\Delta[O]$ - razlike u sadržajima vodonika i kiseonika prije i poslije vakuumiranja.

Mjerenje sadržaja gasova je vršeno Hydrys sondom, dok je aktivitet rastvorenog kiseonika mjer en „Celox“ sondama. Ukupni sadržaj kiseonika u čeliku je određen na „LECO“ gasnom analizatoru.

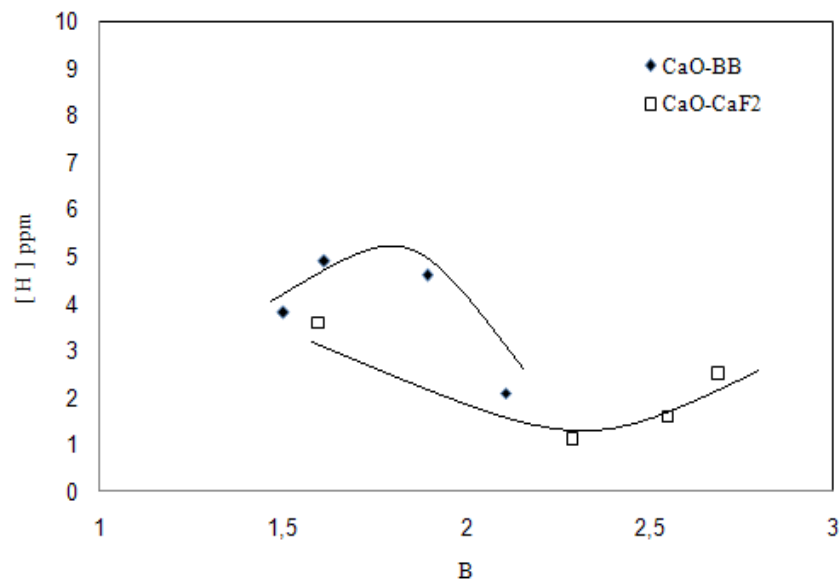
Rezultati i diskusija

Uporedne vrijednosti sadržaja H u čeliku nakon vakuumiranja, za slučajeve primjene bijelog boksita i CaF_2 , prikazana je na slici 1.



Slika 1. Uticaj korišćenja bijelog boksita na sadržaj H u čeliku

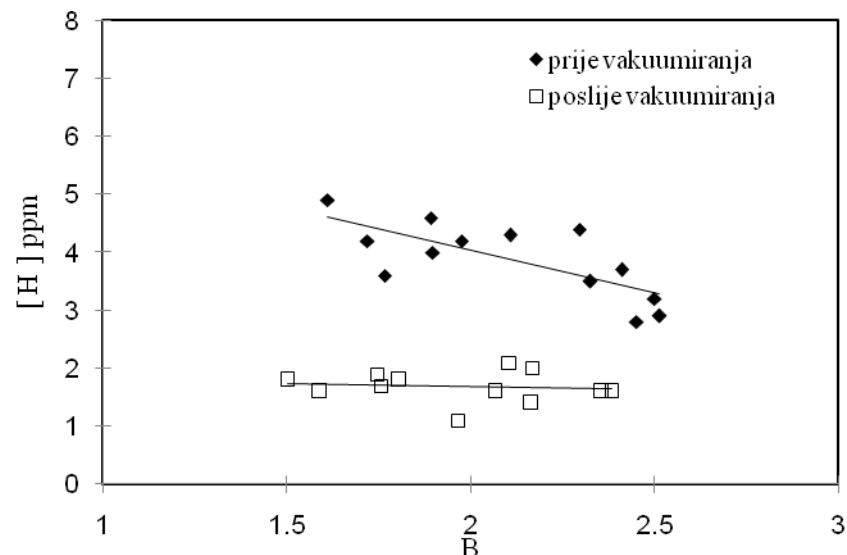
Sa grafika je uočljivo da je, u slučaju korišćenja bijelog boksita, sadržaj vodonika veći nego kod čelika koji su rađeni sa korišćenjem CaF_2 . Razlika je najizrazitija kod čelika 2 i 4, koji imaju veći sadržaj legirajućih elemenata.



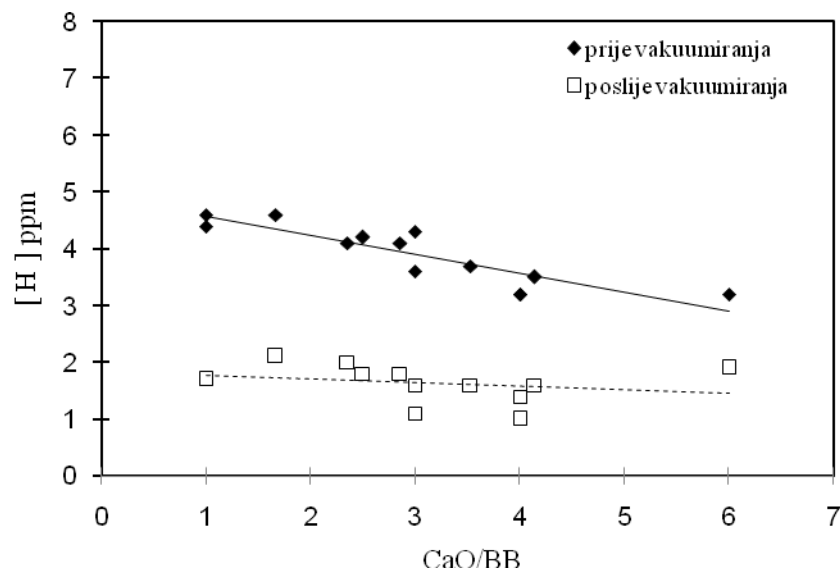
Slika 2. Zavisnost sadržaja H od baziciteta za slučajeve korišćenja CaF_2 i bijelog boksita

Pri korišćenju bijelog boksita dolazi do povećanog sadržaja Al_2O_3 u troski, tako da je bazicitet troske izražen kao odnos $(\text{CaO} + 1.4\text{MgO})/(\text{SiO}_2 + 0.6 \text{Al}_2\text{O}_3)$. Na slici 2, uočava se da je u opsegu baziciteta 2-2,5, sadržaj vodonika najmanji. Tendencija je da povećanje baziciteta, u optimalnim granicama, uslovljava bolje uklanjanje vodonika. Taj uslov je lakše ispuniti korišćenjem CaF_2 , jer ova komponenta povoljnije utiče na vrijednost baziciteta nego bijeli boksit.

Na slikama 3 i 4, prikazane su zavisnosti sadržaja vodonika, prije i poslije vakuumiranja, od baziciteta i odnosa CaO/BB za vanpećnu obradu više vrsta čelika, korišćenjem bijelog boksita.

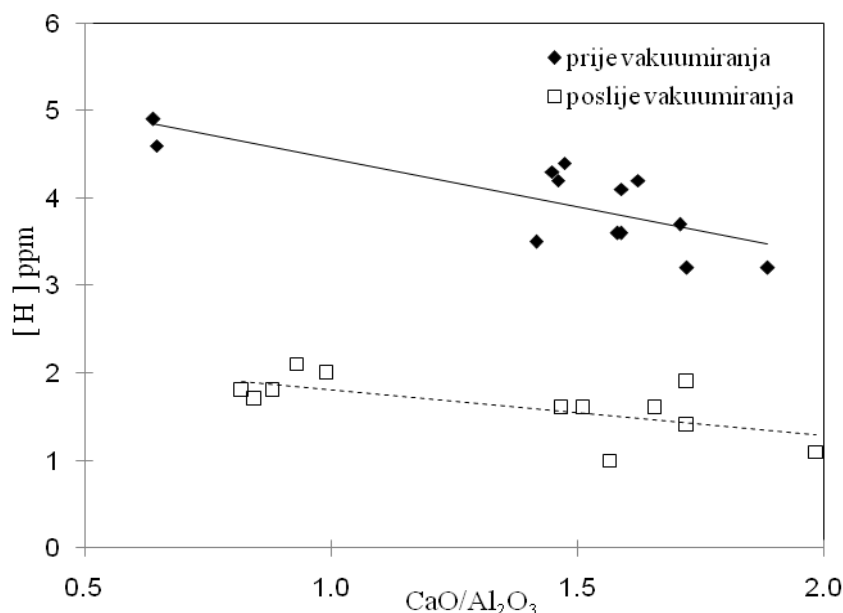


Slika 3. Zavisnost sadržaja H od baziciteta troske prije i poslije vakuumskeg tretmana



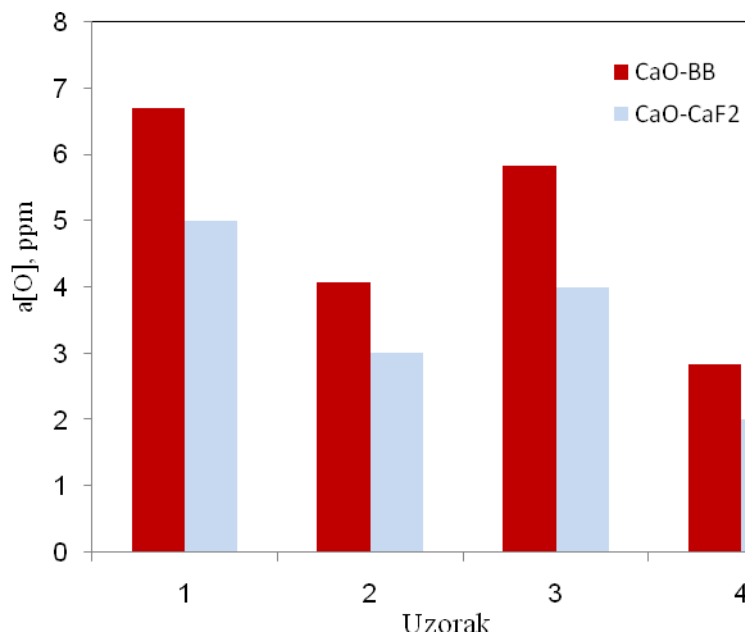
Slika 4. Zavisnost sadržaja H od odnosa CaO/BB

Povećanjem odnosa vrijednosti CaO/BB raste i bazicitet troske, što doprinosi sniženju sadržaja H, ali samo kod analiza prije procesa vakuumiranja. Ukoliko se bazicitet održava u odgovarajućim granicama, njegovo povećanje doprinosi smanjenju viskoziteta troske što olakšava uklanjanje H, kako zbog efekta vakuumiranja, tako i zbog lakše difuzije H. Nakon vakuumskeg tretmana tečnog čelika, sadržaj H je doveden do „praktičnog“ minimuma (2 ppm), tako da, u tim uslovima, povećanje baziciteta troske nema značajniji efekat. Slična tendencija postoji u promjeni sadržaja H od odnosa CaO/Al₂O₃ u troski (slika 5), pri čemu su ove vrijednosti približno linearno obrnuto proporcionalne. Nagib linije zavisnosti je veći za analize prije vakuumiranja, što se može objasniti činjenicom da veći sadržaj Al₂O₃, kao direktna posledica veće količine dodatog bijelog boksita, negativno utiče na tečljivost troske. Ovakvi uslovi, u odsustvu vakuumskeg tretmana, ne obezbjeđuju dovoljnu brzinu „isplivavanja“ vodonika, što rezultira povećanim sadržajem istog (4-5 ppm). Zbog toga, svako smanjenje viskoziteta troske, prije svega smanjenjem sadržaja Al₂O₃ ima veći efekat prije vakuumiranja nego nakon ovog postupka.

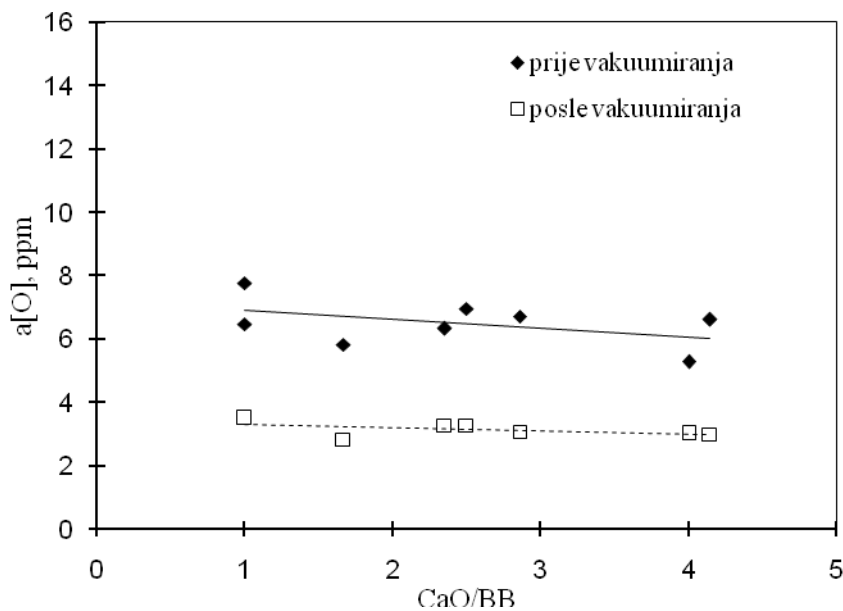


Slika 5. Zavisnost sadržaja H od odnosa vrijednosti CaO/Al₂O₃

Na slikama 6 i 7, prikazana je zavisnost aktiviteta kiseonika u čeliku od sastava smješe za trosku, i količine upotrebljenog bijelog boksita. Primjena bijelog boksita za formiranje troske uslovljava veći sadržaj Al_2O_3 u istoj i na taj način povećava aktivitet kiseonika u čeliku. Ako se povećava odnos vrijednosti CaO/BB , to se ovaj negativni efekat ublažava i vrijednost $a[\text{O}]$ opada, (slika 7). Navedena zavisnost je vrlo važna u procesu vanpećne obrade čelika, jer povećanje aktiviteta kiseonika uslovljava oksidativnu atmosferu i umanjuje efekat odsumporavanja čelika. Procesni parametri, pri formiranju desulfuracijske troske, moraju se prilagođavati različitim aspektima rafinacije čelika, tako da se vrijednost CaO/BB može mijenjati u odgovarajućim granicama (2-3), iako bi i dalje povećanje pozitivno uticalo na $a[\text{O}]$, ali bi povećalo temperaturu likvidusa.

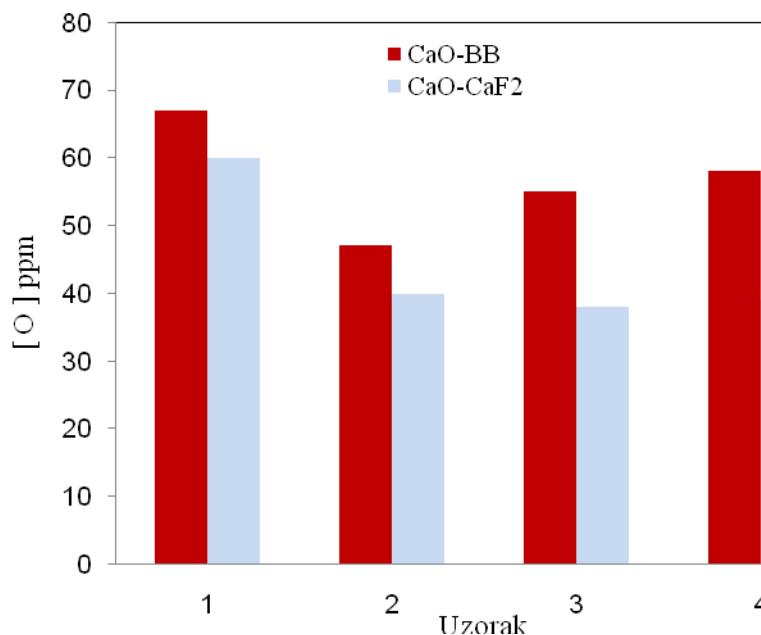


Slika 6. Sadržaj rastvorenog kiseonika u ispitivanim čelicima

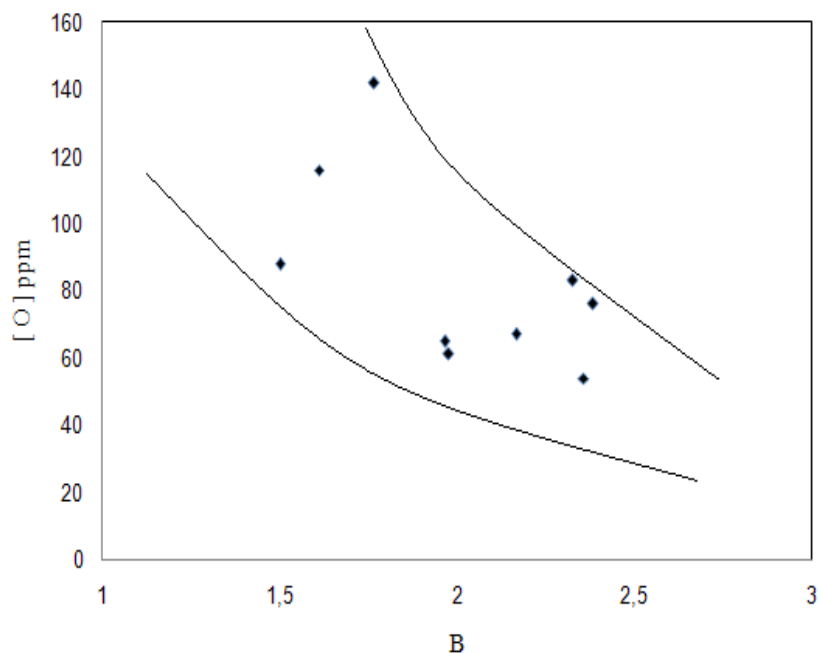


Slika 7. Zavisnost rastvorenog kiseonika od odnosa CaO/BB

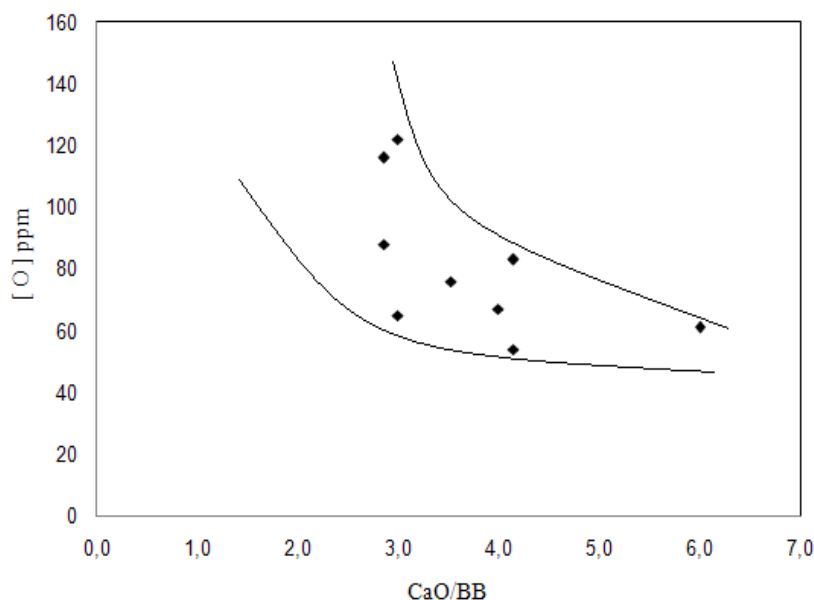
Sadržaj ukupno rastvorenog kiseonika u čeliku, zavisno od primijenjenog topitelja i baziciteta troske, prikazan je na slikama 8 i 9. Za sve ispitivane čelike, primjena bijelog boksita umjesto CaF_2 , dovodi do povećanog sadržaja ukupno rastvorenog kiseonika, što, u konačnom, može uticati na povećan sadržaj oksidnih nemetalnih uključaka, i time na smanjenje kvaliteta gotovih proizvoda. Uticaj baziciteta je prikazan u okviru jedne oblasti sa približno eksponencijalnom, obrnuto proporcionalnom zavisnošću (slika 9).



Slika 8. Uticaj primjene bijelog boksita na ukupni sadržaj kiseonika u čeliku



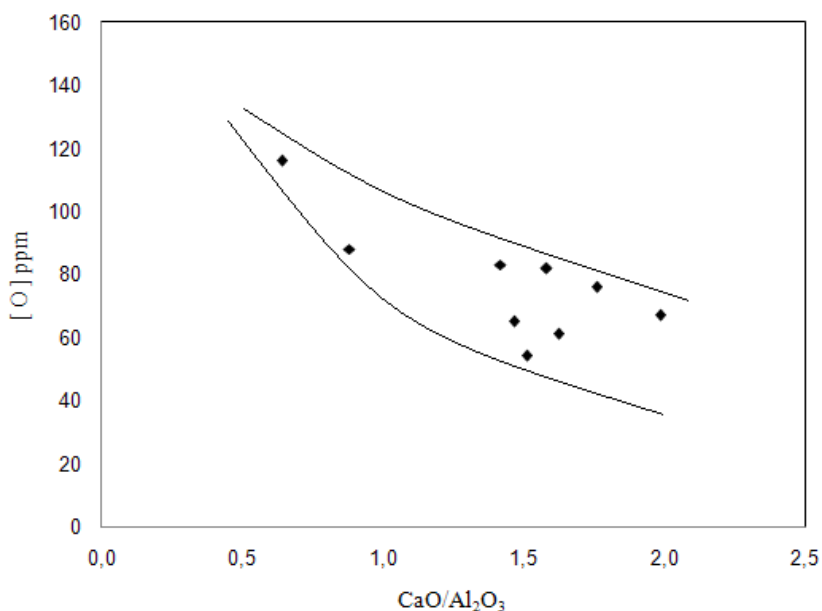
Slika 9. Zavisnost ukupnog sadržaja kiseonika od baziciteta troske



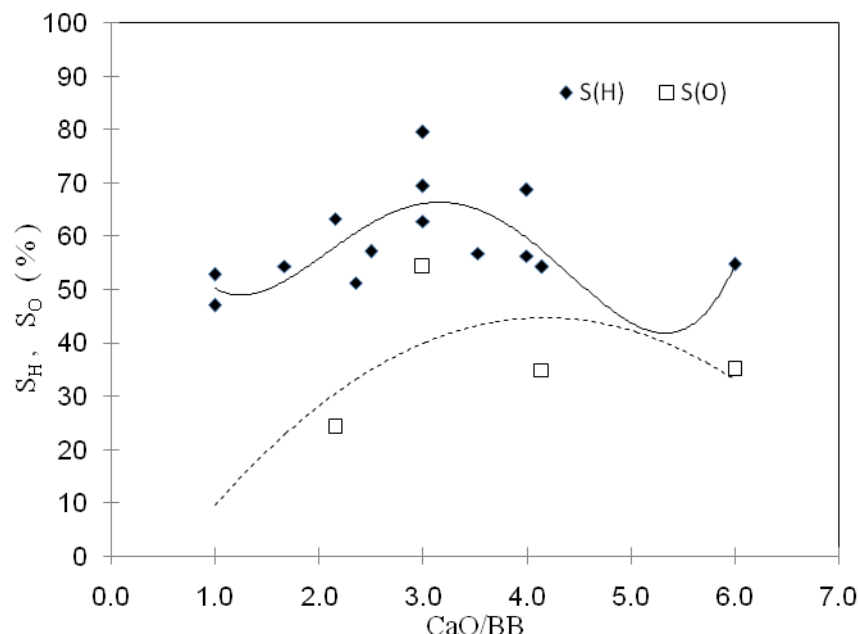
Slika 10. Zavisnost ukupnog sadržaja kiseonika u čeliku od odnosa CaO/bijeli boksit

Promjenom sastava smješe za formiranje troske, mijenjaju se i uslovi za uklanjanje kiseonika. Povećanjem odnosa CaO/BB od 3 do 4, sadržaj kiseonika u čeliku se smanjuje skoro dva puta. Daljim povećanjem udjela CaO, ova vrijednost praktično ostaje konstantna, (slika 10). Slična tendencija postoji i kod zavisnosti sadržaja kiseonika od odnosa CaO/Al₂O₃, (slika 11). Ako je vrijednost CaO/Al₂O₃ preko 1,5, dodavanje CaO, iako je poželjno sa stanovišta postizanja boljeg odsumporavanja, ne doprinosi sniženju [O] .

Bazicitet troske utiče na stepen uklanjanja vodonika i kiseonika iz čelika (slika 12), tako što povećanjem baziciteta raste intenzitet degazacije tokom vakuumskog tretmana čelika. Koristeći jednačine 1 i 2, izračunat je procenat uklanjanja vodonika i kiseonika i on se kreće u granicama 20% (O) ido 70% (H). Evidentno je da se, u oba slučaja, stepen degazacije povećava sa povećanjem udjela CaO u smješi CaO-BB, do neke optimalne vrijednosti (CaO/BB≈3),a nakon toga se smanjuje.

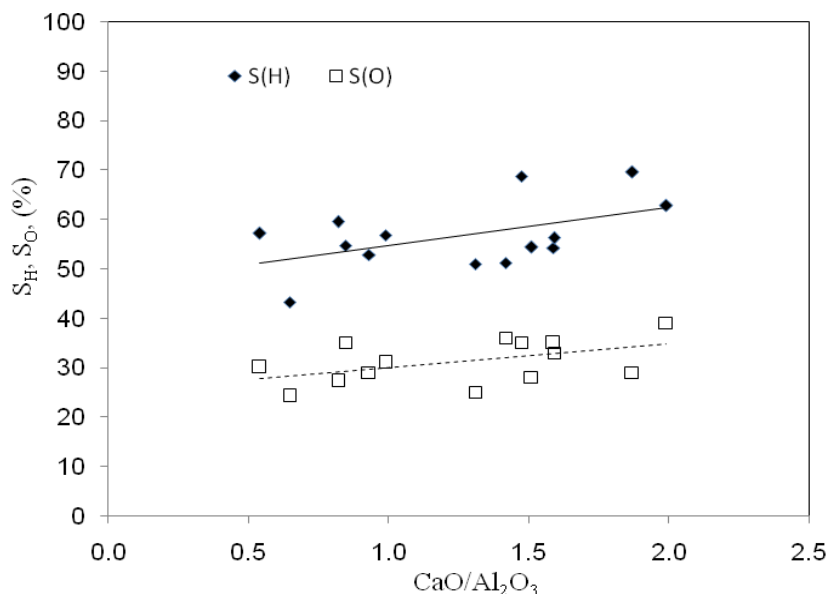


Slika 11. Zavisnost ukupnog sadržaja kiseonika od odnosa CaO/Al₂O₃

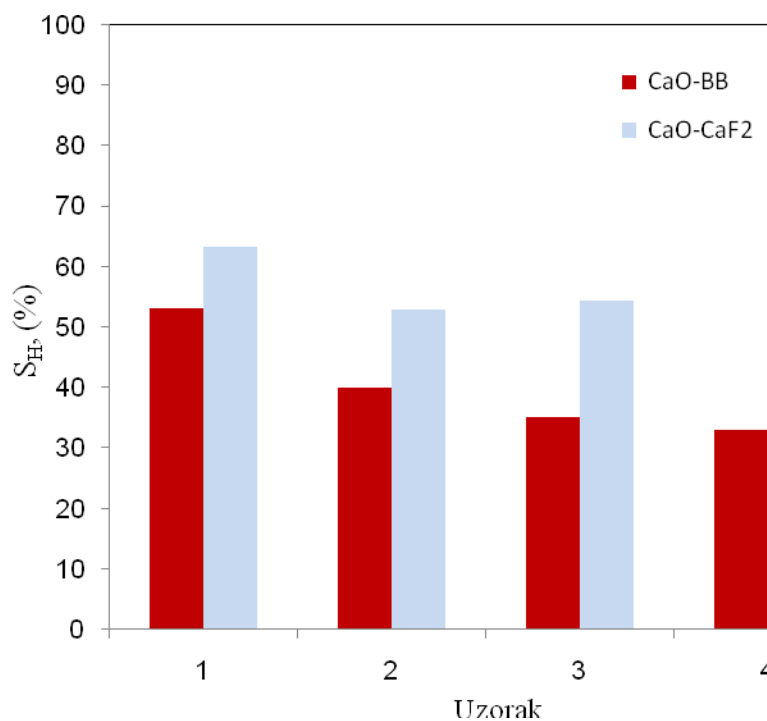


Slika 12. Uticaj vrijednosti CaO/BB na stepen uklanjanja vodonika i kiseonika

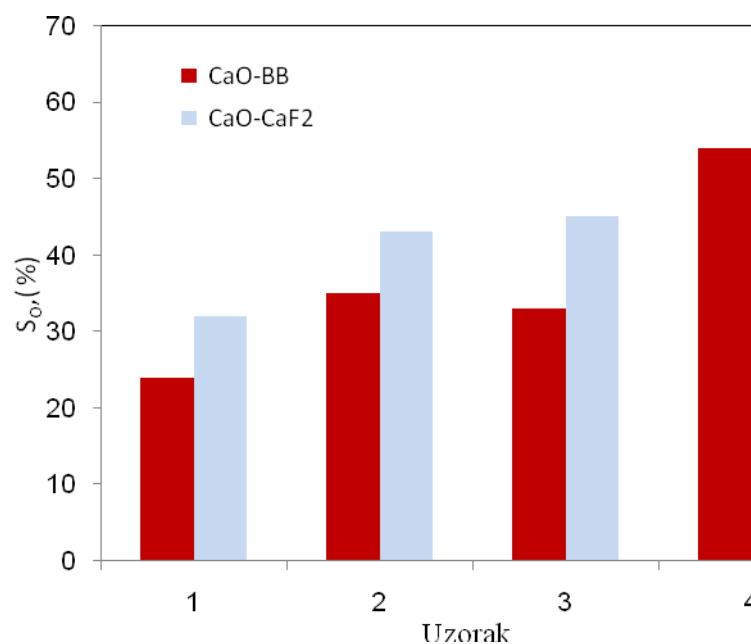
Sa slike 13, može se zaključiti da postoji, direktno proporcionalna, približno linearna zavisnost stepena uklanjanja vodonika i kiseonika sa vrijednošću CaO/Al_2O_3 . U skladu sa tim, može se definisati i uticaj dodatka bijelog boksita za formiranje troske, na stepen degazacije (slike 14 i 15). Bijeli boksit, u poredjenju sa CaF_2 , formira trosku sa većim viskozitetom, što se negativno odražava na uslove uklanjanja vodonika i kiseonika. Taj efekat je izraženiji u slučaju uklanjanja vodonika, jer taj proces zavisi od stanja na granici tečni čelik-troska, dok u slučaju kiseonika, važna je i uloga reakcija drugih elemenata sa njim.



Slika 13. Zavisnost stepena uklanjanja vodonika i kiseonika od odnosa CaO/Al_2O_3



Slika 14. Uticaj korišćenja bijelog boksita na stepen uklanjanja vodonika



Slika 15. Uticaj korišćenja bijelog boksita na stepen uklanjanja kiseonika

Zaključci

Na osnovu ekperimentalnih istraživanja procesa vanpećne obrade više vrsta nisko-legiranih čelika, može se zaključiti sledeće:

- Dodatak bijelog boksita umjesto CaF_2 , kao komponente za formiranje troske, smanjuje tečljivost iste, i time smanjuje mogućnost lakog uklanjanja H i O iz tečnog čelika.
- Sadržaj H i O je, u slučaju korišćenja bijelog boksita za oko 20% veći nego pri korišćenju CaF .
- Optimalni odnos komponenata CaO /bijeli boksit, kome odgovara maksimalni stepen degazacije, je ≈ 3 . Dalje povećanje vrijednosti ovog odnosa izaziva smanjenje stepena degazacije.
- Step en uklanjanja H i O se linearno povećava sa povećanjem vrijednosti $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Kod svih ispitivanih čelika, efekti vakuumskeg tretmana čelika su nešto manji pri korišćenju bijelog boksita u odnosu na CaF_2 .

**Dio eksperimentalnih istraživanja, prezentiranih u ovom radu, finansiran je sredstvima projekta MPIN Crne Gore (br. 26/2008).*

Literatura

- 1.E. Andersson, D. Sichen: *The effect of CaF_2 in the slag in ladle refining*, *Steel Research*, 80 (2009) No.8, p.540.
- 2.F.Shahbarian, D. Sichen, S. Seetharaman: *The effect addition of Al_2O_3 on the viscosity of $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$ slags*, *ISIJ International*, 42 (2002) p. 155.
3. Y. Tsunawaki, N. Iwamoto, T. Hattori and A. Mitsuishi: *Journal Non – Cryst. Solids*, 44 (1981), p.369.
4. R. W. Luth: *Am. Mineral.*, 73 (1988), p.297.
5. S. Ueda, H. Koyo, T. Ikeda, Y. Kariya and M. Maeda: *ISIJ International* 40 (2000), p. 739.
6. J. H. Park, D. J. Min and H. S. Song: *ISIJ International* , 42 (2002), p. 344.
7. J.F. Stebbins and Q. Zeng: *Journal Non – Cryst. Solids*, 262 (2000), p.1.
8. R. C. Behera, U. K. Mohanty: *Viscosity of molten $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ slags at various $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ratios*, *ISIJ International*, vol 41 (2001) No 8, p.834.



ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF WELDED SEAM TUBES OF HIGH-STRENGTH MICRO ALLOYED STEEL

ANALIZA STRUKTURE INDUKCIONO ZAVARENIH SPOJEVA ŠAVNIH CEVI IZRAĐENIH IZ MIKROLEGIRANOG ČELIKA VISOKE ČVRSTOĆE

Dr Nikola Bajić¹, Dr Vencislav Grabulov², Dr Slobodan Stojadinović³, Mr Zoran Karastojković⁴,
Dr Zoran Radosavljević⁵

¹ IHIS Techno experts d.o.o - R&D Center, Belgrade, Serbia

² Institute for Materials Testing, Belgrade, Serbia

³ Faculty of Technical Sciences „Mihajlo Pupin“ Zrenjanin, Serbia

⁴ High Technical School of Professional Studies, Belgrade

¹ IHIS Techno experts d.o.o – Istraživačko razvojni centar, Beograd, Srbija

² Institut za ispitivanje materijala, Beograd, Srbija

³ Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“ Zrenjanin, Srbija

⁴ Visoka tehnička škola strukovnih studija, Beograd, Srbija

⁵ Energo-sistem d.o.o., Novi Sad, Srbija

Abstract

High frequency induction welding was performed in manufacturing of seam tubes of high-strength micro alloyed steel, with subsequent heat treatment of seam weld. These tubes with 457 mm diameter have been used in production of transport tubing for gaseous and liquid fuels under high pressure. The results of testing quality of the base metal (hot rolled and thermo mechanically processed strip of high-strength micro alloyed steel) as well as the results of investigation of macro and microstructure of the welded seam are presented within this work.

Key words: HF welding, micro alloyed steel, welded seam, microstructure

Izvod

Indukciono zavarivanje pri visokim frekvencijama primenjeno je za izradu šavnih cevi od mikrolegiranog čelika visoke čvrstoće, sa naknadnom termičkom obradom šava. Ovakve cevi (prečnika 457 mm) koriste se za izradu cevovoda za transport gasovitih i tečnih goriva pod visokim pritiskom. U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja kvaliteta osnovnog metala (toplo valjana i termomehanički obrađena traka od mikrolegiranog čelika visoke čvrstoće), kao i rezultati ispitivanja makro i mikrostrukture zavarenih spojeva šavnih cevi.

Ključne riječi: visokofrekventno zavarivanje, mikrolegirani čelik, zavaren šav, mikrostruktura

1. UVOD

Mikrolegirani kontinualno valjani i termomehanički obrađeni čelici povišene i visoke čvrstoće se primenjuju za proizvodnju šavnih cevi koje su namenjene za izradu naftovoda, gasovoda i cevi koje se koriste u naftnim bušotinama. Kontrolisano valjani mikrolegirani čelici ispunjavaju širok spektar zahteva u pogledu čvrstoće, žilavosti i drugih osobina. Odlikuju se sledećim karakteristikama: sitno feritno zрно, mali udeo perlita u strukturi, visoka čvrstoća, povećana žilavost, niska temperatura prelaska iz duktilnog u kruti lom, dobra zavarljivost, dobra otpornost ravnomernost osobina po preseku [1]. Izvanredna kombinacija povećane čvrstoće i žilavosti, dobre sposobnosti oblikovanja i zavarivanja, postiže se pažljivo odabranim hemijskim sastavom i strogo kontrolisanim tehnološkim procesom prerade, postupkom toplog i hladnog valjanja.

Termomehanički kontrolisana prerada (TMCP) se sastoji iz kontrolisanog valjanja i ubrzanog hlađenja (CR + AC) i primenjuje se u Železari Smederevo. Termomehanički režim valjanja se izvodi u dve osnovne faze predvaljanja i završnog valjanja:

- Predvaljanje se izvodi na univerzalnom kvarto reverzibilnom valjačkom stanu sa 5, 7 ili 9 provlaka, pri čemu se dobija predtraka debljine od 30 do 38 mm.
- Predtraka se transportnim rolnama odvodi na završno valjanje u šestostansku završnu prugu gde se valja do debljine od 1.5 do 15 mm.

Uzastopnom deformacijom i rekristalizacijom u prvom stepenu, grubo austenitno zрно postaje sitnije, ali se nakon transformacije dobija relativno grubo feritno zрно. Deformacijom u oblasti ispod temperature rekristalizacije dobijaju se usmerena izdužena nerekrstalisana zrna. Klice feritnih zrna se stvaraju i na granici austenitnih zrna i na unutrašnjim greškama. Hlađenjem na vazduhu dobija se znatno sitnija feritna struktura od predhodne. Kontrolisanim dopunskim hlađenjem vodom austenit se transformiše u još sitnija feritna zrna [1].

Osnovna svrha kontrolisanog valjanja je usitnjavanje zrna čime se istovremeno povećava čvrstoća i žilavost čelika. Rafinacija zrna se ostvaruje toplim valjanjem na dozvoljeno niskim temperaturama na kojima se potpuno ili delimično sprečava rekristalizacija austenita. Deformisana i nerekrstalisana austenitna zrna nakon transformacije daju značajno sitnija feritna zrna u odnosu na klasično valjanje, jer se klice ferita obrazuju kako na granicama austenitnih zrna tako i u samim zrnima. Efekti rafinacije zrna su posebno izraženi kod kontrolisano valjanih mikrolegiranih čelika zahvaljujući specifičnom delovanju mikrolegirajućih elemenata na proces rekristalizacije. Rast austenitnih zrna je efikasno sprečen prisustvom čvrstih karbida i nitrida (NbC i NbN), a posebno TiN talog koji je termodinamički stabilni na temperaturama predvaljanja [1].

Limovi od pomenutih čelika namenjeni su za proizvodnju zavarenih cevi povišene čvrstoće koje služe za izgradnju magistralnih cevovoda za transport tečnih i gasovitih goriva pod visokim pritiskom. Najčešće se proizvode po specifikaciji American Petroleum Institut – API 5L (X-klase), tabela 1.

Tabela 1. - Mehaničke osobine čelika po API – 5L

Vrste čelika API – 5L	Granica razvlačenja MPa (min)	Zatezna čvrstoća MPa (min)
H – 40	276 – 552	414
J – 55	379 – 552	517
K – 55	379 – 552	655
X42	289	413
X46	317	434
X52	358	455
X56	386	489
X60	413	517
X65	448	530
X70	482	565

Takođe, u ovu grupu spada i serija čelika H-40, J-55, K-55, tabela 1, namenjenih za proizvodnju zaštitnih ("CASING") eksploatacionih ("TUBING") cevi koje se koriste u naftnim bušotinama za eksploataciju nafte.

2. PROIZVODNJA UZDUŽNO ZAVARENIH CEVI

Savremena tehnologija proizvodnje šavnih cevi omogućava kontinuiranu proizvodnju cevi sa spiralnim i uzdužnim šavom. Mašine za kontinuiranu proizvodnju spiralno zavarenih cevi uglavnom su konstruisane za automatsko zavarivanje pod praškom, a mašine za poluautomatsku i automatsku proizvodnju uzdužno zavarenih cevi za visokofrekventno kontaktno i indukciono zavarivanje [2]. Zavarivanje visokofrekventnom strujom se zasniva na Kelvinovom efektu, prema kome visokofrekventna struja prolazi površinom provodnika, i efektu brzine gde visokofrekventna struja sledi put najmanje impedence [3].

Proces visokofrekventnog zavarivanja cevi se izvodi na kontinualnoj liniji u koju ulazi čelična traka prolazeći kroz sistem valjaka za uzdužno ravnjanje, a zatim prolazi kroz sistem kalibrisanih valjaka za oblikovanje u cev. Posle kalibracije i oblikovanja formirana cev ulazi u zavarivački deo gde se stranice cevi približavaju u kontinuitetu pod izvesnim uglom γ , zagrevaju i pritiskom spajaju. Istiskivanje zagrejanog materijala na mestu spoja stranica cevi treba da je što manje, posebno sa unutrašnje strane cevi. Proces istiskivanja uslovljen je početnim kontaktom stranica cevi i načinom tečenja metala, koji zavisi od režima zavarivanja, debljine zida cevi i kvaliteta čelične trake. Kod određivanja temperature zavarivanja potrebno je da temperatura metala šava na izlazu iz zavarivačkog sklopa bude dovoljno niska kako bi obezbedila potrebnu čvrstoću zavarenog spoja [2].

Brzina zavarivanja je značajan faktor koji direktno utiče na plastičnu deformaciju, pritisak na stranicama cevi, debljinu oksidnog sloja na zagrejanim površinama i na proces istiskivanja materijala. Posledica smanjene brzine je topljenje metala na mestu spoja i njegovo istiskivanje sa prskanjem. Međutim, posledica veće brzine zavarivanja su manje plastične deformacije, manji pritisak na stranicama cevi pre formiranja zavarenog spoja, manja oksidacija zagrejanih površina metala, manje istiskivanje materijala i manja zona uticaja toplote (ZUT). Za dobijanje kvalitetnog spoja potrebna je veća brzina koja ne sme preći kritični nivo iznad koga nastaju tople prsline u zavarenom spoju. Prilikom izbora optimalne brzine zavarivanja neophodno je uzeti u obzir kvalitet čelične trake, zatim tolerancije širine i debljine trake. Brzina hlađenja zavarenog spoja se može menjati na osnovu izbora struje zavarivanja prema debljini zida i prečnika cevi. Za obezbeđenje kvalitetnog zavarenog spoja neophodno je međusobno uskladiti temperaturu zavarivanja, pritisak i vreme zavarivanja.

Posle visokofrekventnog zavarivanja cevi i skidanja viška istisnutog materijala u šavu cev kontinualno prolazi ispod grejača u cilju termičke obrade (normalizacije) zavarenog spoja. Normalizacijom se obezbeđuje sitnozrna struktura zavarenog spoja i time potrebne vrednosti žilavosti. Sledeća tehnološka operacija je rezanje cevi na određenu dužinu, kontrola ispitivanjem kvaliteta magnetskopskom metodom, ispitivanje hidrostatičkim pritiskom i završna kontrola cevi [2].

Proizvodnja šavnih cevi i njihova dalja ugradnja u magistralne cevovode i zavarene konstrukcije zahteva da mikrolegirani čelik poseduje dobru zavarljivost u tehnološkom procesu izrade cevi viskofrekventnim postupkom zavarivanja bez upotrebe dodatnog materijala, kao i u procesu izrade cevovoda i zavarene konstrukcije.

3. ISPITIVANJE KVALITETA OSNOVNOG MATERIJALA

Osnovni materijal je kontrolisano valjani i termomehanički obrađeni mikrolegirani čelik povišene čvrstoće oznake X65 po specifikaciji API 5L [4]. Hemijski sastav osnovnog materijala ispitan na koturu oznake K_1 i K_2 je dat u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijski sastav ispitane čelične trake kvaliteta X65

Broj kotura	Hemijski sastav, mas. %										
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	V	Nb
K₁	0,070	0,200	1,446	0,012	0,007	0,025	0,072	0,025	0,024	0,064	0,036
K₂	0,075	0,230	1,505	0,012	0,004	0,019	0,034	0,022	0,017	0,068	0,034

Mehaničke osobine osnovnog materijala iz kotura K₁ i K₂ za različite pravce ispitivanja su date u tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati ispitivanja mehaničko-tehnoloških osobina čelične trake X65 iz kotura K₁ i K₂

Broj kotura	Pravac Ispitiv.	Debljina mm	Zatezne karakteristike			Tvrdća				
			Re (N/mm ²)	Re (N/mm ²)	A %	1	2	3	Sred. vred	Metoda
K₁	0°	14,38	478	604	41	201	197	199	199	HB
	0°	14,40	497	601	43					
	90°	14,41	507	615	45					
	90°	14,43	531	617	45	249	222	225	232	HV10
	45°	14,43	509	616	43					
	45°	14,44	513	619	43					
K₂	0°	11,49	518	611	37	207	219	237	221	HB
	0°	11,52	516	614	34					
	90°	11,53	534	609	39					
	90°	11,54	529	606	39	197	197	201	198	HV10
	45°	11,51	537	632	28					
	45°	11,55	526	622	32					

Rezultati ispitivanja udarne žilavost osnovnog materijala (K₁ i K₂) na temperaturama ispitivanja su pregledno dati u tabeli 4.

Tabela 4. Rezultati ispitivanja udarne žilavosti čelične trake kvaliteta X65 iz kotura K₁ i K₂

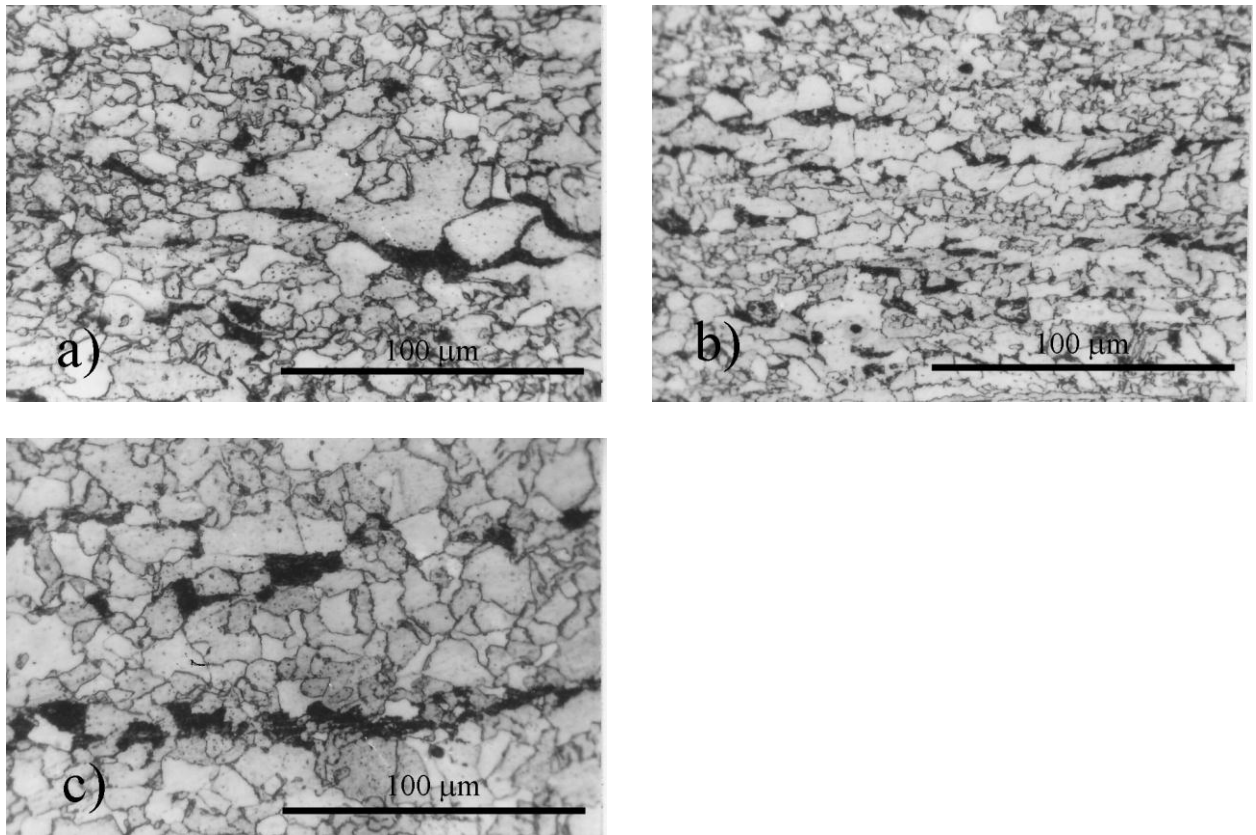
Broj kotura	Temp. Ispitiv. °C	Pravac ispitivanja 0°				Pravac ispitivanja 90°				Pravac ispitivanja 45°			
		1	2	3	Sred. Vred.	1	2	3	Sred. Vred.	1	2	3	Sred. Vred.
K₁	+20	179	200	190	189	130	160	163	151	165	192	198	185
	0	190	164	152	168	99	143	98	113	168	145	154	155
	-20	37	160	122	106	73	73	43	63	123	50	105	93
	-40	25	17	34	25	26	31	60	39	17	19	46	27
	-60	17	13	9	13	19	19	14	17	7	6	13	9
K₂	+20	179	196	190	188	147	186	184	172	200	188	190	192
	0	180	167	190	179	163	157	159	159	176	135	137	149
	-20	170	167	154	163	134	119	142	131	149	139	184	157
	-40	68	138	138	114	69	78	100	82	27	39	42	36
	-60	16	22	24	20	17	11	15	14	11	17	11	13

4. ISPITIVANJE STRUKTURE OSNOVNOG MATERIJALA I ZAVARENIH SPOJEVA

Pomoću SM mikroskopa izvršena je mikrostrukturalna analiza uzoraka osnovnog materijala i spojeva uzdužno zavarenih cevi izvedenih visokofrekventnim kontaktnim zavarivanjem uz odgovarajući režim zavarivanja. Osnovni cilj mikrostrukturne analize je sagledavanje strukture osnovnog materijala, a zatim strukturnih promena u oblasti metala šava i zoni uticaja toplote (ZUT) uzdužno zavarenih cevi.

Mikrostrukturalna analiza osnovnog materijala. Mikrostrukturalna osnovnog materijala kvaliteta X65, iz kotura K₁ i K₂, posmatrana na svetlosnom mikroskopu je feritno – perlitna, slika 1 (a, b i c). Uočava se da se kroz sredinu, po debljini uzorka čelične trake, prostire gruba perlitna trakasta struktura sa sulfidnim izduženim uključcima. Posmatrano feritno zrno po preseku uzorka je

neujednačene veličine. Sitno zrno veličine No =11,5-13,0, po ASTM-E112 standardu je zastupljeno sa ~70%, dok su grupisana krupna zrna veličine No=8,5 zastupljena sa ~30% na površini analiziranog uzorka., slika1(a,b,c).



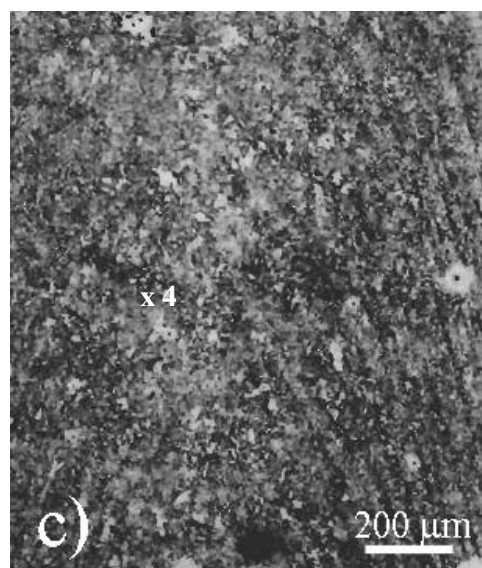
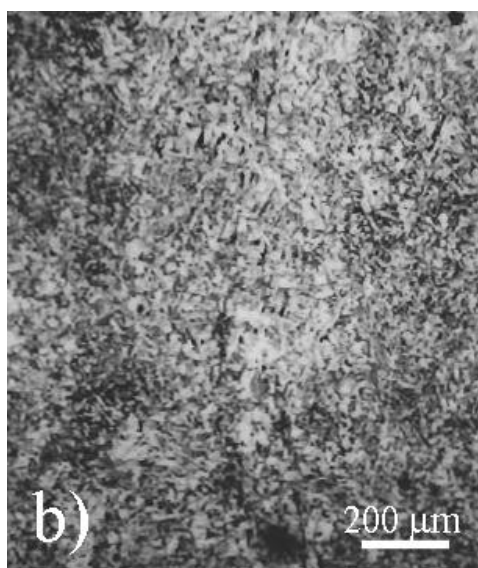
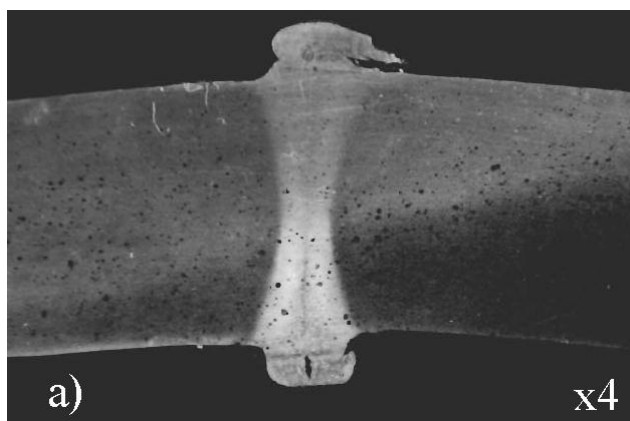
*Slika1(a,b,c). Mikrostruktura mikrolegiranog čelika klase X65 za različite debljine čelične trake
(a) s = 10 mm, (b) s = 11,5 mm, (c) s = 14,5 mm,)*

Mikrostrukturalna analiza zavarenog spoja. U cilju potpunijeg sagledavanja strukturnih promena zavarenih spojeva šavnih cevi u oblasti ZUT-a i metala šava uzeti su uzorci iz redovne proizvodnje šavnih cevi. Uzeti su uzorci uzdužno zavarenih cevi iz čelične trake X65, debljine 10; 11,5 i 14,5mm dobijeni visokofrekventnim kontaktnim zavarivanjem na proizvodnoj liniji u fabrici "11 Oktomvri" Kumanovo[6]..

Rezultati makro i mikro ispitivanja zavarenih spojeva (pre i posle termičke obrade) indukcionalno zavarenih cevi prečnika 457 mm od čelika X65 su dati na makro i mikrofotografijama, posebno za svaku debljinu čelične trake: 10; 11,5 i 14,5mm, slika 2 do 7.

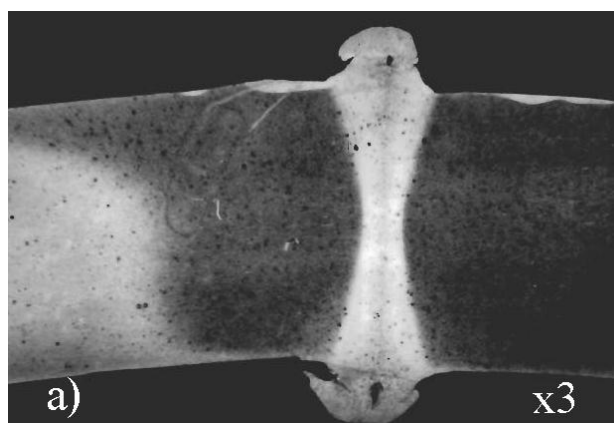
Na slici 2(a,b,c) (za debljinu osnovnog materijala 10 mm) date su makro fotografije poprečnog preseka zavarenog spoja (a), a takođe su date dve mikrofotografije strukture snimljene u gornjoj i donjoj zoni šava (b i c) odnosno na spoljnom i unutrašnjem delu cevi.

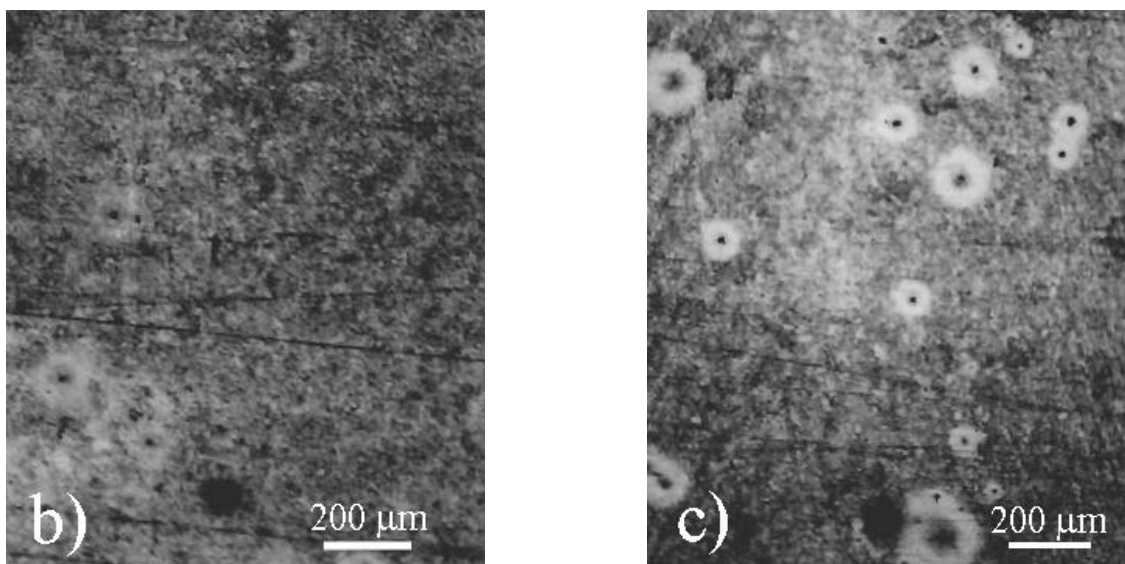
Takođe, u cilju komparacije rezultata na isti način su dati makro i mikro snimci strukture na slici3 (za debljinu čelične trake 11,5 mm) i na slici 4 (za debljinu trake 14,5mm) [6]..



Slika 2(a,b,c). Makro snimak (a) zavarenog spoja cevi ($d=450$) ($\varnothing 457 \times 10 \times L$) i mikrostruktura zavarenog spoja u gornjoj (b) i donjoj zoni šava (c).

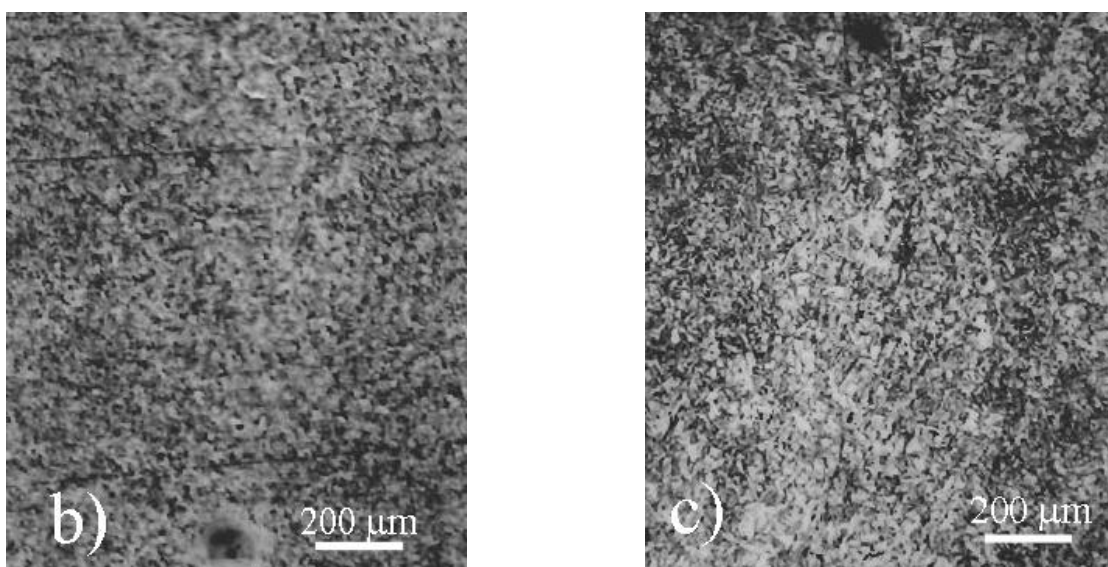
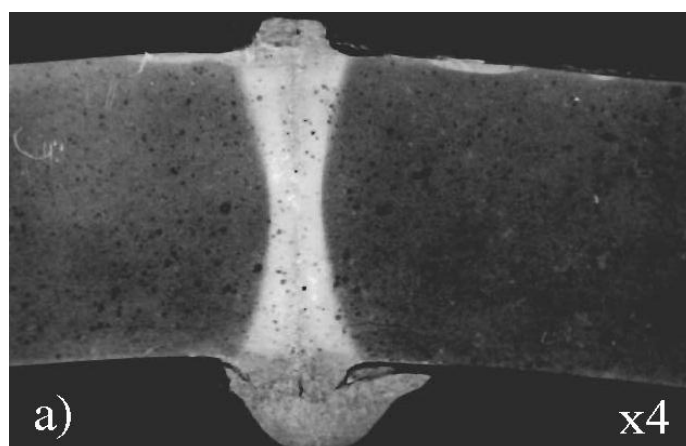
Na slici 3(a,b,c) (za debljinu osnovnog materijala 11,5 mm) date su makro fotografije poprečnog preseka zavarenog spoja (a), kao i dve mikrofotografije strukture snimljene u gornjoj i donjoj zoni šava (b i c)





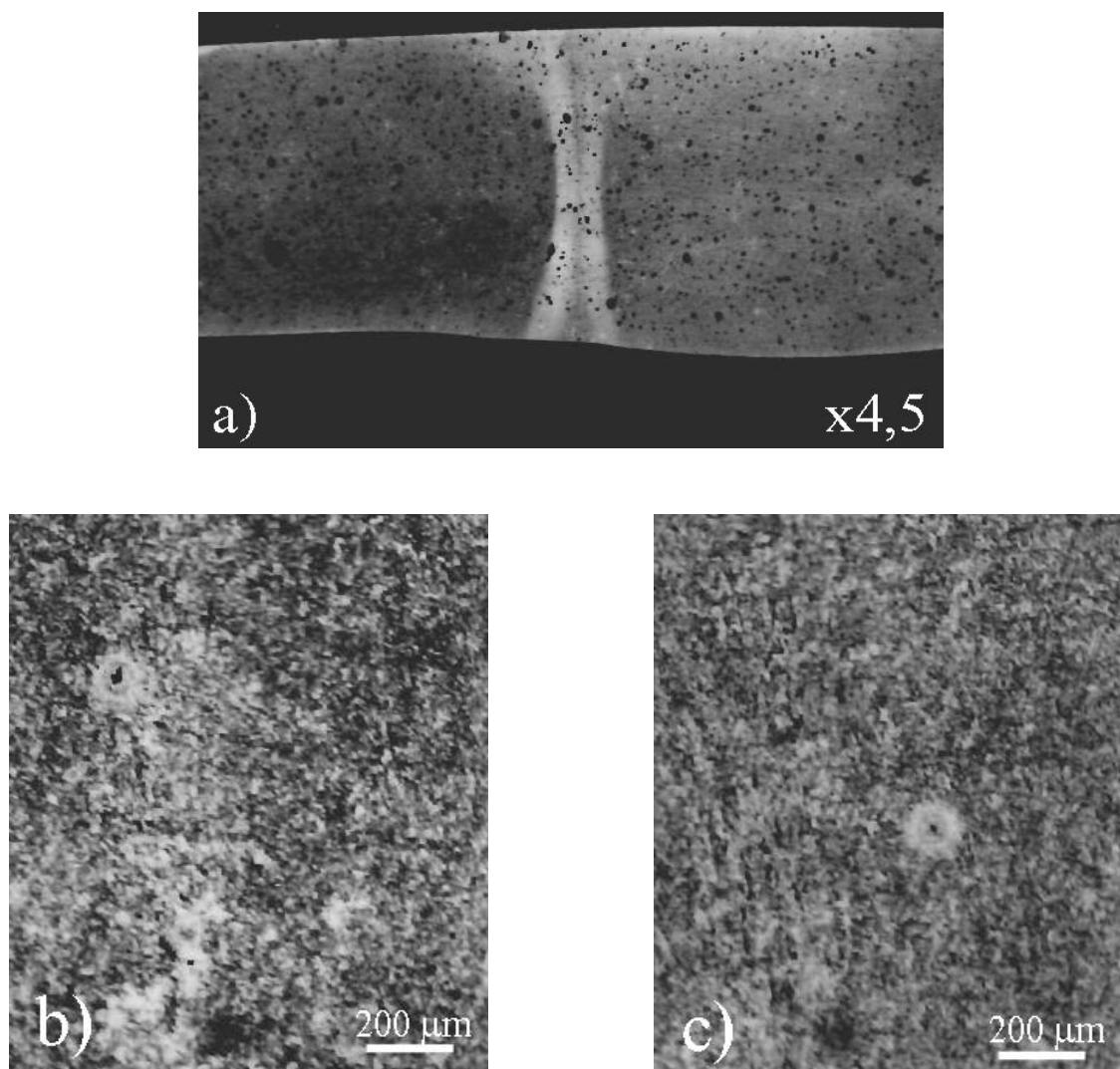
Slika3(a,b,c). Makro snimak (a) zavarenog spoja cevi ($d=450$) ($\varnothing 457 \times 11,5 \times L$) i mikrostruktura zavarenog spoja u gornjoj (b) i donjoj zoni (c).

Na slici 4(a,b,c) (za debljinu osnovnog materijala 14,5 mm) date su makro fotografije poprečnog preseka zavarenog spoja (a), kao i dve mikrofotografije strukture snimljene u gornjoj i donjoj zoni šava (b i c).

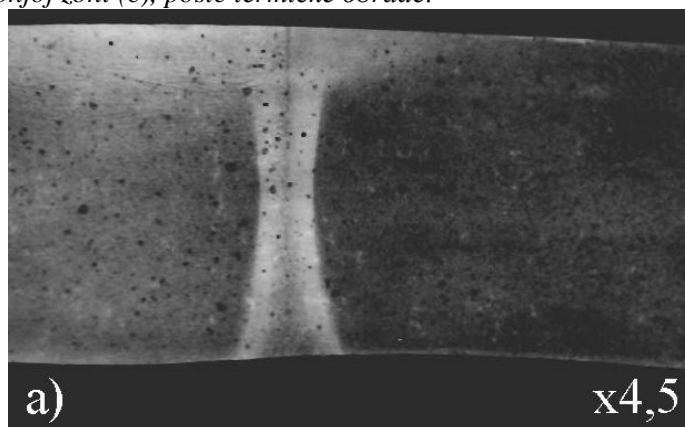


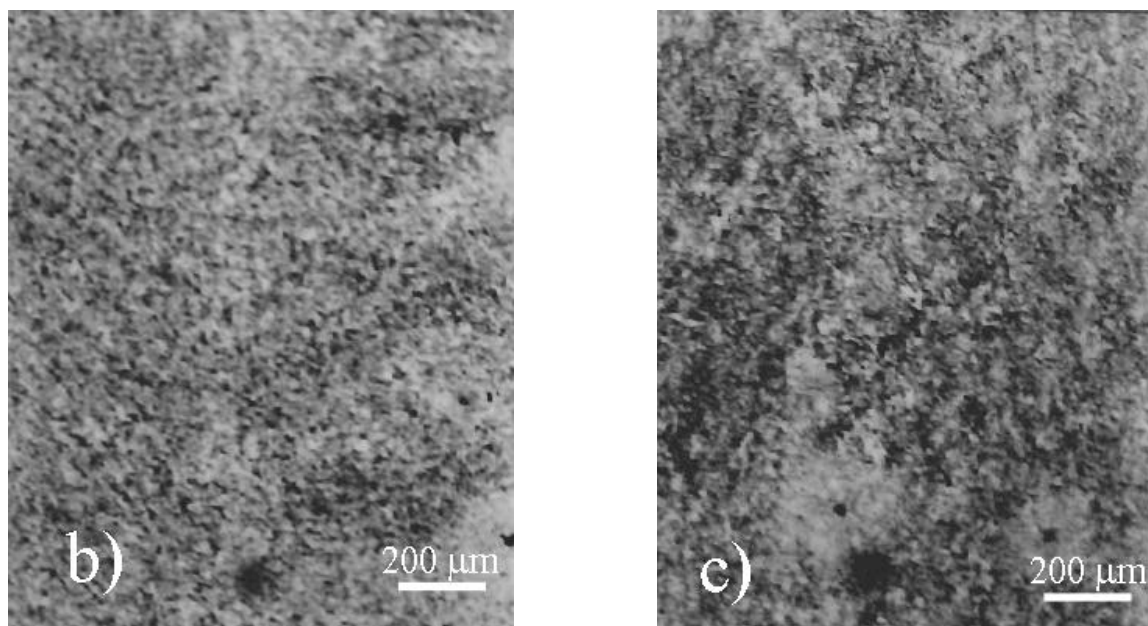
Slika 4 (a,b,c). Makro snimak (a) zavarenog spoja cevi($d=450$) ($\varnothing 457 \times 14,5 \times L$) i mikrostruktura zavarenog spoja u gornjoj (b) i donjoj zoni (c).

Na slici 5(a,b,c) (za debljinu osnovnog materijala 10 mm) i na slici 6(a,b,c) (za debljinu osnovnog materijala 11,5 mm) date su makro fotografije poprečnog preseka zavarenog spoja posle skidanja viška šava i termičke obrade (a), kao i dve mikrofotografije snimljene u gornjoj i donjoj zoni šava (b i c),



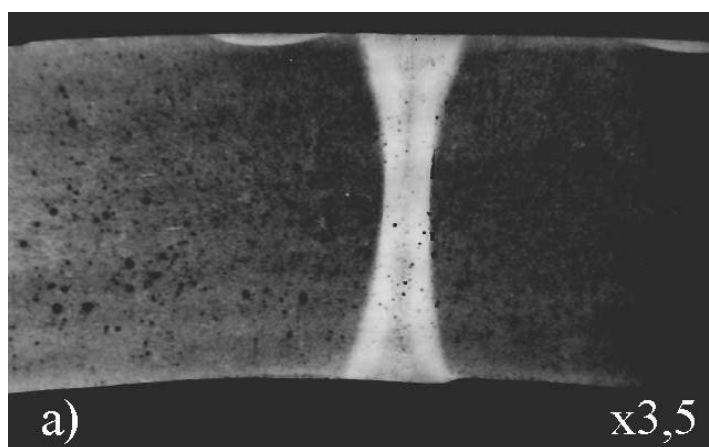
Slika 5(a,b,c). Makro snimak (a) zavarenog spoja cevi ($d=450$) ($\varnothing 457 \times 10 \times L$) i mikrostruktura zavarenog spoja u gornjoj (b) i donjoj zoni (c), posle termičke obrade.

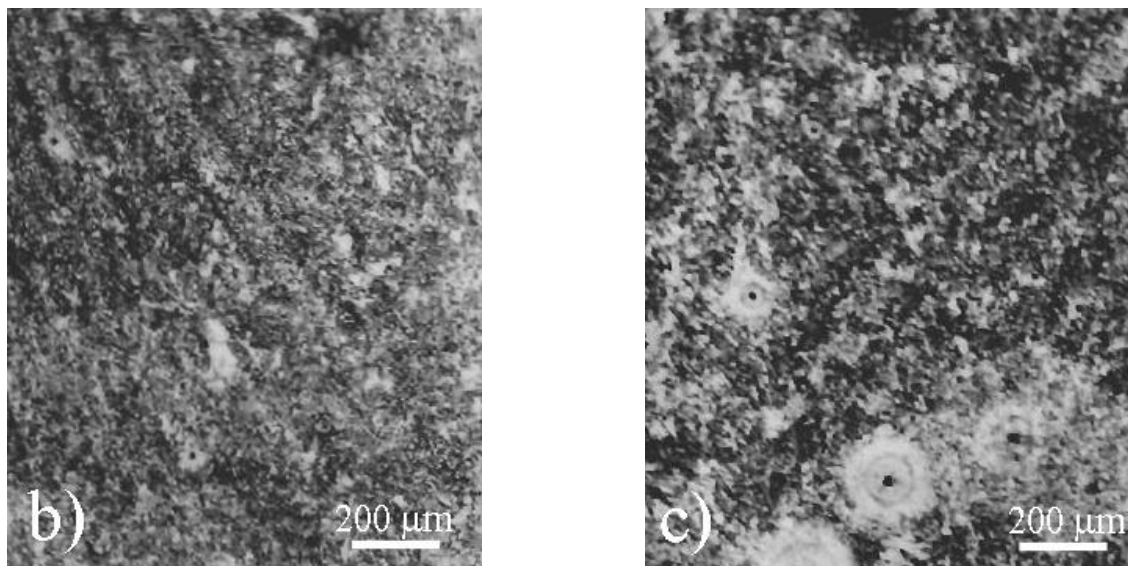




Slika 6 (a,b,c). Makro snimak (a) zavarenog spoja cevi ($d=450$) ($\text{Ø}457 \times 11,5 \times L$) i mikrostruktura zavarenog spoja u gornjoj (b) i donjoj zoni (c), posle termičke obrade.

Na slici 7(a,b,c) (za debljinu osnovnog materijala 14,5 mm) data je makrofotografija poprečnog preseka zavarenog spoja posle skidanja viška šava i termičke obrade (a), a date su i po dve mikrofotografije snimljene u gornjoj i donjoj zoni šava (b i c),





Slika 7(a,b,c). Makro snimak (a) zavarenog spoja cevi ($d=450$) ($\varnothing 457 \times 14,5 \text{ L}$) i mikrostruktura zavarenog spoja u gornjoj (b) i donjoj zoni (c), posle termičke obrade.

Komparacija poprečnog preseka uzoraka zavarenog spoja data na makro fotografijama, slika 2(a), 3(a) i 4(a), (za debljinu osnovnog materijala 10, 11,5 i 14,5 mm) pokazuje ujednačen oblik formiranog šava i ZUT-a i izvesnu razliku u količini istisnutog metala na vanjskom i unutrašnjem delu cevi.

Mikrostruktura zavarenih spojeva data na mikrofotografijama slika 2(b,c), 3(b,c) i 4(b,c), je livačka usmerena prema gornjoj i donjoj zoni šava u pravcu isticanja istopljenog metala.

Na slici 5(b,c), 6(b,c) i 7(b,c) prikazana je struktura zavarenog spoja posle termičke obrade i ona je sitna i poboljšana u odnosu na polaznu livačku strukturu.

ZAKLJUČCI

Definisanje kvaliteta šavnih cevi je izvedeno na osnovu analize rezultata metalografskih ispitivanja osnovnog materijala, mikrolegiranog čelika X65, i zavarenih spojeva dobijenih postupkom visokofrekventnog zavarivanja. Uzorci za ispitivanje zavarenih spojeva šavnih cevi su uzeti posle zavarivanja i nakon skidanja viška šava i termičke obrade. Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja mikrostrukture osnovnog materijla i zavarenih cevi pre i posle termičke obrade može se zaključiti da:

1. Analizirana mikrostruktura osnovnog materijala mikrolegiranog čelika X65 pokazuje da je postignut zadovoljavajući kvalitet novih mikrolegiranih sitnozrnih čelika dobijenih termomehanički kontrolisanom preradom (TMCP).
2. Rezultati ispitivanja mikrostrukture uzoraka zavarenih spojeva pre i posle termičke obrade potvrđuju da kvalitet zavarenog spoja šavnih cevi zadovoljava tehničke uslove koje je definisao proizvođač šavnih cevi..
3. Ispitivane šavne cevi u eksploatacionim uslovima, nakon praćenja, su pokazale veoma dobar kvalitet .

ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke i tehnološkog razvoja za finansiranje projekta TR 19061 u oblasti razvoja dodatnih materijala za zavarivanje mikrolegiranih čelika.

LITERATURA

1. N. Bajić, A. Radović, V. Grabulov: "Mikrolegirani čelici osobine, primena i preporuke za zavarivanje" SARTID a.d , Smederevo 2002.
2. Ž. Šarkočević, M. Arsić, M. Rakin, A. Sedmak: " Izrda šavnih cevi od čelika povišene čvrstoće i ispitivanje pokazatelja kvaliteta" *Integritet i vek konstrukcija*, Vol.8 br.2 (2008), str.81-98.
3. S. Rešković, "Određivanje temperature zavara kod visokofrekfentnog zavarivanja cijevi", *Zavarivanje* 31 (1988) 5-6 str.231-238.
4. Standardi API Std5LS, API5CT i ASTM A 370
5. M. Gošić, S. Vasiljević, M. Ilanovic: "Rezultati ispitivanja mikolegiranog čelika klase X65", Sartid –direkcija kvaliteta, Smederevo, 2002.
6. L. Filmovski: "Metalografska ispitivanja osnovnog materijala X65 zavarenog spoja dobijenog HF-zavarivanjem" AD FZC 11 Oktomvri, Kumanovo 2002.



ANALYSIS OF INFLUENCE OF FILLER METAL COMPOSITION ON THE QUALITY OF WELDED JOINTS OF MICRO-ALLOYED STEEL

ANALIZA UTICAJA SASTAVA DODATNOG MATERIJALA NA KVALITET ZAVARENIH SPOJEVA MIKROLEGIRANOG ČELIKA

Dr Nikola Bajić¹, Dr Miloš Simičić¹, Mr Biljana Bobić¹, Mr Darko Veljić¹, Dr Blagoj Petrovski²

¹ IHIS Techno experts d.o.o - R&D Center, Belgrade, Serbia

² Faculty of Mechanical Engineering- Innovation Centar, Belgrade, Serbia

¹ IHIS Techno experts d.o.o – Istraživačko razvojni centar, Beograd, Srbija

² Inovacioni centar Mašinskog fakulteta, Beograd, Srbija

Abstract

Mechanical properties and impact toughness of welded joints are related with chemical composition of weld metal and final microstructure. The composition of weld metal is highly dependent on chemical composition of filler metal and significantly less on base metal composition. Welding of micro alloyed steels of increased strength has been performed using filler metal with different combination of alloying elements in order to provide high toughness of weld metal at low temperatures.

The results of testing quality of welded joints of micro alloyed steel of increased strength have been presented in this work. Welding was performed by arc welding process using filler metal of different composition. The influence of filler metal composition on mechanical properties and toughness of welded joints have been analyzed.

Key words: arc welding, micro alloyed steel, welded joint, filler metal

Izvod

Mehaničke osobine i udarna žilavost zavarenog spoja su povezane sa hemijskim sastavom metala šava i konačnom strukturom. Sastav metala šava je u direktnoj vezi sa sastavom dodatnog materijala i znatno manje sa sastavom osnovnog materijala. Zavarivanje mikrolegiranih čelika povišene čvrstoće vrši se uz primenu raznih dodatnih materijala (sa različitim kombinacijama legirajućih elemenata) da bi se obezbedio visok nivo žilavosti metala šava na niskim temperaturama.

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja kvaliteta zavarenih spojeva mikrolegiranog čelika povišene čvrstoće izvedeni elektrolučnim postupkom uz korišćenje elektroda različitog sastava. Analiziran je uticaj sastava dodatnog materijala na mehaničke osobine i žilavost zavarenih spojeva.

Ključne riječi: elektrolučno zavarivanje, mikrolegirani čelik, zavareni spoj, dodatni materijal

1. UVOD

Hemijski sastav mikrolegiranih čelika čine tri grupe elemenata čiji sadržaj je prilagođen zahtevima za postizanje visoke zatezne čvrstoće, žilavosti na niskim temperaturama i dobre zavarljivosti. Prvu grupu čine mikrolegirajući elementi (Nb, V, Ti) koji određuju čvrstoću, žilavost i mikrostrukturu omogućavajući rafinaciju zrna i taložno ojačavanje. Drugu grupu čine supstitucijski rastvoreni elementi (Mn, Si, Mo, Ni, Cr) koji imaju značajan uticaj na pokazatelje čvrstoće i plastičnosti izazivajući rastvarajuće ojačavanje, rafinaciju zrna i modifikaciju

transformisane mikrostrukture. Treću grupu čine elementi nečistoća od kojih: sumpor stvara sulfidne uključke koji u toplovaljanim trakama uzrokuju anizotropiju duktilnosti u odnosu na pravac valjanja, fosfor pogoršava žilavost toplovaljanih traka.

Osnovni problem kod projektovanja novih kvaliteta mikrolegiranih čelika je poboljšanje žilavosti na niskim temperaturama uz zadržavanje visokog napona tečenja i otpornosti na pojavu prslina. Pojam zavarljivost, obuhvata sve zahteve u pogledu kvaliteta zavarenih spojeva, kao i uslove pod kojima je moguće ostvariti projektovani kvalitet zavarenih spojeva i cele konstrukcije. Zavarljivost zavisi od osnovnog i dodatnog materijala, uslova izrade zavarenih konstrukcija i od kvaliteta konstrukcionog rešenja. Od svih uticajnih faktora na zavarljivost prioritet ima osnovni materijal. Što je osnovni materijal kvalitetniji, po nivou mehaničko-tehnoloških osobina, to je veći broj uticajnih faktora koji određuju zavarljivost, a njihov međusobni odnos složeniji [1,2]. Kao što je poznato, mehaničko-tehnološke osobine zavarenog spoja direktno su povezane sa hemijskim sastavom (osnovnog materijala i metala šava) i sa strukturom metala šava i zone pod uticajem toplote (ZUT).

Osobine zavarenog spoja mikrolegiranog čelika povišene čvrstoće (udarna žilavost i zatezna čvrstoća) su tesno povezane sa hemijskim sastavom, kinetikom očvršćavanja i prekrystalizacije, odnosno sa konačnom mikro strukturom [1,2,4].

Unos toplote pri zavarivanju definišu parametri zavarivanja (jačina struje, napon i brzina zavarivanja). Širina zone uticaja toplote (ZUT) zavisi od postupka odnosno parametara zavarivanja, čijim promenama se menja specifični unos toplote. Strukturne promene u segmentima zone pod uticajem toplote odgovaraju temperaturnom nivou segmenta i to: oblast topljenja, nepotpunog topljenja, pregrevanja, normalizacije, nepotpune prekrystalizacije i rekristalizacije. Na osobine zavarenog spoja veoma značajan uticaj ima deo zone ZUT-a koji je zagrejan od 1050 – 1150 °C i koja je nazvana zona pregrevanja [3,5].

Struktura osnovnog materijala, mikrolegiranog čelika povišene čvrstoće, dobijena postupkom termo-mehaničke obrade je sitnozrna feritno-perlitna. Početna feritno-perlitna struktura je stabilna samo do temperature A_1 (prema Fe-C dijagramu)[1-3]. U zoni nepotpune prekrystalizacije od A_1 do A_3 u već pretransformisanim delovima ($\alpha \rightarrow \gamma$) istovremeno se odvija difuzija ugljenika u okolni još netransformisani ferit postepeno nastaju promene, a perlit se transformiše u austenit. Na temperaturi iznad A_3 linije cela osnovna masa je pretransformisana. Na višim temperaturama, (iznad 1050-1150°C) odvija se intenzivan rast primarnih austenitnih zrna. U zoni pregrevanja ZUT-a dolazi do rastvaranja karbida, nitrda i karbonitrda, a nakon toga do porasta austenitnog zrna. Posle hlađenja ova zona obično ima feritno-perlitnu strukturu, a ređe beinitnu što zavisi od termičkog ciklusa zavarivanja, odnosno od brzine hlađenja [1,3]. Gornji beinit se javlja u ZUT-u i to u području krupnih zrna na austenitnim granicama, koji raste prema unutrašnjosti zrna dok ne dođe u dodir sa drugim fazama kao što su martenzit i WF. Zbog nukleacije i rasta, veća zapreminska frakcija gornjeg beinita (GB) se postiže pri srednjoj brzini hlađenja. U slučaju veće brzine hlađenja nastaje donji beinit (DB) koji podseća na martenzit i često se od njega i ne razlikuje [1-3,5]. U zoni pod uticajem toplote moguće je nastajanje igličastog ferita koji se smatra karakterističnom strukturom metala šava.

Za ispitivanje promena u strukturi zone pod uticajem toplote, značajni podaci se mogu dobiti merenjem tvrdoće kroz zavareni spoj. U delu ZUT-a gde su maksimalne temperature zagrevanja (iznad A_{C3} temperature) javlja se porast tvrdoće, dok u području gde su maksimalne temperature zagrevanja oko A_{C1} linije javlja se pad tvrdoće. Ako se pri zavarivanju mikrolegiranih čelika radi sa velikim unosom toplote, javlja se pad tvrdoće u zoni pod uticajem toplote. Područje smanjene tvrdoće u odnosu na osnovni materijal, može biti kritično u odnosu na pojavu krtosti. Kod nastanka mekše zone u ZUT-u važno je znati koliki je odnos njene debljine prema širini, jer kod male vrednosti odnosa debljine i širine (zbog troosnosti) znatno se povećava nosivost zavarenog spoja a kod velike debljine u odnosu na širinu i zatezanja okomito na osu sučeonog šava, mekša zona u ZUT-u se deformiše i lomi pri dostizanju nivoa zatezne čvrstoće. Prema istraživanjima [1-3,7,9], kod mikrolegiranih čelika visoke čvrstoće, tvrdoća se ograničava na 300 do 350 HV (odnosno čak na 250 do 280 HV), ako je čelik namenjen za izradu konstrukcije gde može doći

do pojave naponske korozije.

Kod zavarenih spojeva mikrolegiranih čelika povišene i visoke čvrstoće se pod uticajem ponovljenih termičkih ciklusa pri zavarivanju, u uskom pojasu ZUT-a, uz liniju spoja, pojavljuju mesta smanjene žilavosti. Postoji veliki broj različitih faktora [3,6-12]. koji utiču na žilavost ZUT-a mikrolegiranih čelika:

- Rastvorljivost mikrolegirajućih elemenata, reakcije između njih i uticaj uslova zavarivanja na stepen približavanja ravnoteži;
- Veličina pojedinih prisutnih čestica i brzina kojom ove okrupnjavaju pod uticajem zavarivanja;
- Veličina krajnjeg austenitnog zrna u ZUT-u;
- Uticaj mikrolegirajućih elemenata na temperaturu transformacije, brzinu transformacije i konačnu mikrostrukturu;
- Taložno ojačavanje u ZUT-u.

Međutim, intenzitet uticaja navedenih faktora se menja u zavisnosti od vrste čelika i ostvarenog režima zavarivanja. Unos toplote u toku zavarivanja utiče na transformacije u ZUT-u, a hlađenje zavisi od debljine materijala, odnosno odvođenja toplote. U tom smislu KH-dijagram se može koristiti za ocenu unosa toplote pri zavarivanju određenog kvaliteta čelika.

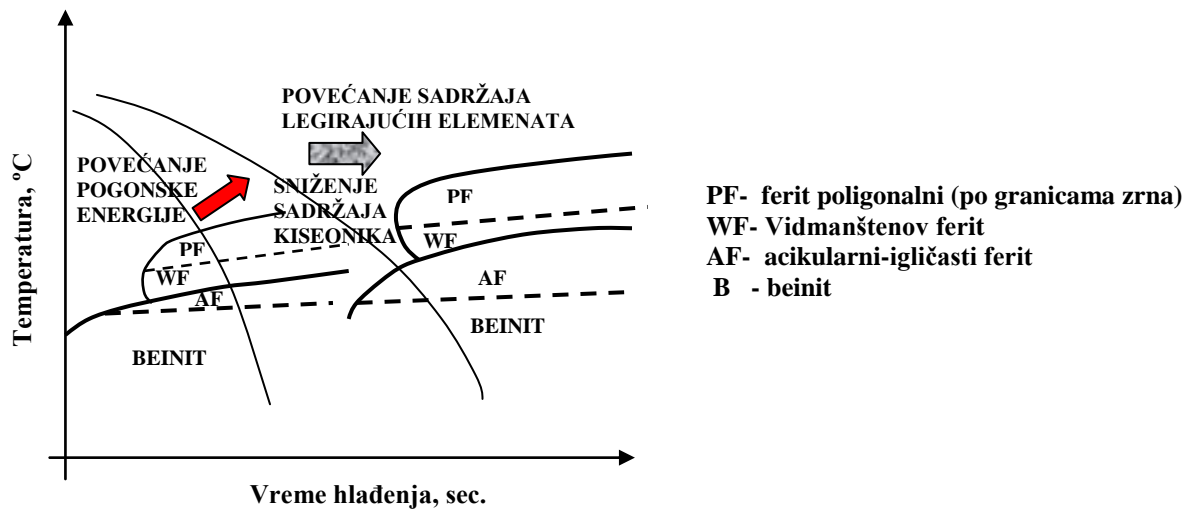
Temperaturne promene u ZUT-u zavise od termičkih režima primenjenog postupka zavarivanja i broja prolaza. Pošto se u najvećem broju slučajeva u praksi primenjuje višeprolazno zavarivanje kod koga svaki sledeći prolaz unosom toplote ponovno deluje na metal prethodnog šava i na njegov ZUT, promene strukture u zoni uticaja toplote i metalu šava razlikuju se kada se posmatraju jednoprolazni i višeprolazni šavovi.

Mikrostrukturu metala šava zavarenih spojeva finostrukturnih čelika čine tri osnovne modifikacije ferita: igličasti ferit (acicular ferrite), poligonalni ferit (primary ferrite) i Vidmanštetenov ferit, koje nastaju različitim mehanizmima transformacije i različito utiču na vrednosti čvrstoće i žilavosti zavarenog spoja. Po svom spoljašnjem izgledu sitna zrna igličastog ferita su razdvojena visoko ugljeničnim granicama. Ta osobina strukture igličastog ferita i male dimenzije njegovih zrna obezbeđuju maksimalnu otpornost na razvoj prsline [3,6-9].

U zavisnosti od termičkog ciklusa zavarivanja i sistema legiranja šava, u visokotemperaturnoj oblasti se obrazuju različite morfološke modifikacije ferita. Transformacija strukture počinje difuzionim mehanizmom obrazovanja primarnog (doeutektoidnog) ferita koji nastaje u temperaturnom intervalu od 1000 do 750°C. U temperaturnom intervalu od 750 do 650°C može doći do obrazovanja bočnih lamela (pločica) ferita, koje prorastaju kroz austenitna zrna zbog čega dolazi do zaustavljanja njihovog rasta. Na temperaturi oko 600°C počinje stvaranje igličastog (acikularnog) ferita unutar zrna i transformacija se uglavnom završava do 500°C [1-3]. Igličasti (acikularni) ferit predstavlja statistički orjentisane kratke iglice, koje se stvaraju unutar bivših austenitnih zrna. Obrazovanje igličastog ferita je složena pojava uz istovremeno delovanje mnogobrojnih faktora i mehanizama, a ako takvi uslovi nisu obezbeđeni austenit će se transformisati u ferit neke druge morfologije ili beinit. Značajan uticaj na stvaranje igličastog ferita imaju veličina primarnog austenitnog zrna, količina i krupnoća i disperznost nemetalnih uključaka, hemijski sastav i brzina hlađenja [4,9,11].

Visoka čvrstoća i plastičnost metala šava pri zavarivanju finostrukturnih mikrolegiranih čelika visoke čvrstoće se postiže kompleksnim legiranjem metala šava različitim elementima. Specifičnost po kojoj se razlikuje hemijski sastav metala šava zavarenog spoja u odnosu na hemijski sastav valjanog čelika je znatno veći sadržaj kiseonika. Istraživanja o uticaju kiseonika na uslove nastajanja različitih modifikacija ferita u metalu šava su sasvim novog datuma. Kiseonik na preobražaj austenita utiče samo ako je prisutan u obliku oksidnih i oksidno-sulfidnih uključaka, zbog niske rastvorljivosti kiseonika u čvrstom železu i čeliku. Istraživanja su pokazala da se sa određenim porastom koncentracije kiseonika u metalu šava (a samim tim i povećanjem sadržaja uključaka) mikrostruktura koja sadrži beinit zamenjuje acikularnim feritom [1,9-12]. Takođe, mala količina kiseonika pomera krivu početka transformacije prema dužim vremenima, ali se pri većoj količini kiseonika dešava suprotno. Na slici 1 dat je šematski dijagram transformacije pri

kontinuiranom hlađenju legiranog feritnog metala šava gde je strelicama pokazana promena mikrostrukture izazvana povećanjem sadržaja legirajućih elemenata zatim smanjenjem koncentracije kiseonika i povećanjem pogonske energije zavarivanja .



Slika 1. Šematski dijagram transformacije austenita pri kontinuiranom hlađenju legiranog metala šava [3].

U radovima [7,8]. analiziran je uticaj legirajućih i mikrolegirajućih elemenata na mikrostrukturu metala šava kroz pojedinačne efekte i interakciju elemenata na sledeći način:

Ugljenik u austenitu se obavezno nalazi rastvoren u atomskom stanju. Poznato je da se feritni i perlitni preobražaji austenita realizuju difuzijom ugljenika, dok beinitni i martenzitni preobražaji se odvijaju bez njegove difuzije. Ako je smanjen sadržaj ugljenika u metalu šava do tog iznosa da primetno smanji zakaljivost šava (ne može se dobiti struktura igličastog martenzita), to dalje sniženje sadržaja ugljenika povoljno utiče na osobine metala šava posle zavarivanja, zahvaljujući poboljšanju mikrostrukture. Najpovoljniju strukturu u legiranom feritnom šavu obezbeđuje optimalni sadržaj ugljenika mas. oko 0,06 %.

Mangan ima osnovnu ulogu u kinetici faznih preobražaja metala šava, koja se sastoji u ograničenju rasta primarnog ferita do trenutka, kada stepen pothlađenja postigne nivo pri kome je nastajanje acikularnog ferita energetski moguće. Međutim, visok sadržaj mangana u šavu ograničava obrazovanje acikularnog ferita, verovatno zbog usitnjavanja primarnih austenitnih zrna metala šava. Mangan uveden u metal šava snižava štetan uticaj sumpora vezujući ga u odgovarajući sulfid. Kod zavarenih spojeva niskolegiranih čelika smatra se da je optimalan sadržaj mangana u metalu šava oko 1,5 % mas.. Sadržaj mangana preko mas. 1,6 % pogoduje stvaranju gornjeg beinita dok se smanjuje sadržaj igličastog ferita.

Silicijum povećava brzinu rasta primarnog ferita, a pogoduje i obrazovanju Vidmanštetenovog ferita, pa samim tim smanjuje mogućnost nastanka acikularnog ferita. Silicijum, uz to snižava termodinamičku aktivnost železa i otežava stvaranje karbidne faze, istiskujući ugljenik iz rastvora u železu. To pogoduje znatnom obogaćenju austenita ugljenikom. Jak uticaj silicijuma na zakaljivost u čvrstom rastvoru nema povoljan uticaj na žilavost metala šava pa nije poželjno da je njegov sadržaj bude iznad 0.4 %.

Molibden se smatra veoma značajnim za postizanje optimalnih odnosa strukturnih komponenata. Dodatak molibdena se snižava temperatura ($\alpha \rightarrow \gamma$) preobražaja, povećava prokaljivost i usitnjava primarna struktura metala šava, zatim povećava količina acikularnog ferita i skoro potpuno uklanja gornji beinit, zadržavajući samo tanke pločice primarnog ferita u matrici metala šava.

Nikl pogoduje obrazovanju igličastog ferita. Za razliku od većine legirajućih elemenata, nikl u čvrstom rastvoru povećava otpornost metala šava prema krtom lomu, pa je zato nikl redovan legirajući element metala šava finozrnih mikrolegiranih čelika povišene čvrstoće .

Titan pri uvođenju veoma malih količina u dodatni materijal potpuno modifikuje mikrostrukturu metala šava. Porast sadržaja titana do 80 ppm (0.003% zapreminski) sadržaj acikularnog ferita se desetostruko povećava. Titan značajno utiče na promene žilavosti, na temperaturama ispitivanja, zavarenih spojeva bez termičke obrade i termički obrađenih gde se kod oba slučaja uočava porast žilavosti kod sadržaja Ti iznad 150 ppm.

Kod projektovanja i izrade tehnologije zavarivanja, izbor dodatnog materijala se izvodi na osnovu hemijskog sastava i osobina osnovnog materijala, postupka zavarivanja i zahteva koji se postavljaju za osobine zavarenog spoja [1-4, 9,11]... Osnovni kriterijum koji se postavlja pri izboru dodatnog materijala je vrednost napona tečenja, zatezne čvrstoće i žilavosti metala čistog vara. Polazeći od činjenice da su određeni kvaliteti mikrolegiranih čelika povišene čvrstoće osetljivi na pojavu prslina, neophodno je da dodatni materijali za zavarivanje sadrže elemente koji povećavaju otpornost prema pojavi prslina, kao i elemente koji poboljšavaju osobine metala šava. Pored elemenata koji se namerno dodaju, u metal šava ulaze i elementi prisutni kao nečistoće, a svi zajedno utiču na osobine zavarenog spoja. Elementi koji se dodaju po izboru u cilju legiranja su: Mn, Cr, Ni, Mo, zatim elementi koji se dodaju da bi otklonili ili ograničili sadržaj kiseonika i azota kao što su: Si, Ti, Al i Zr, dok u elemente tipa nečistoća spadaju: S, P, O i P, [1].

2. IZBOR OSNOVNOG I DODATNOG MATERIJALA

Osnovni materijal. Za realizaciju eksperimentalnog rada odabrani su uzorci toplovaljane termomehanički obrađene čelične trake debljina 7,0 mm mikrolegiranih čelika oznake: J55 prema API-5L prema EN 10113-3. i JUS-u C.B0 502, koji su proizvedeni u Železari Smederevo. Oznake šarži, debljina trake i hemijski sastav i mehaničke osobine odabranih šarži mikrolegiranih čelika su dati u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav i mehaničke osobine osnovnog materijala

Čelik API 5L	Ozn aka šarže	Hemijski sastav, % mas.									Mehaničke osobine		
		C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ti	Nb	R _p MPa	R _m , MPa	A ₅ % min
J 55	A	0.06	0.26	1.18	0.02	0.007	0.031	0.020	0.011	0.027	490-	550-	32
	B	0.06	0.27	1.31	0.02	0.008	0.026	0.046	0.013	0.035	515	570	25

Dodatni materijal. Prema planu i programu eksperimentalnog istraživanja odabran je elektrolučni postupak zavarivanja obloženom elektrodom (E-postupak). Izbor dodatnog materijala odgovarajućeg hemijskog sastava je izveden na bazi mehaničko-tehnoloških osobina osnovnog materijala. Hemijski sastav odabranog dodatnog materijala se razlikuje po sadržaju legirajućih elemenata (Ni, Mo) koji imaju značajan uticaj na kvalitet metala šava.

Za zavarivanje eksperimentalnih uzoraka E-postupkom odabrana je bazična obložena elektroda kvaliteta po katalogu PIVA 255B Mo, tabela 2, sa dva različita sadržaja nikla :

- Elektroda oznake EL-1 je legirana sa 2,5% Ni sa baznom oblogom, a namenjena je za zavarivanje niskolegiranih i mikrolegiranih čelika;
- Elektroda oznake EL-2, legirana sa 4,5% Ni. (posebno urađena po zahtevu)

Tabela 2. Osnovne oznake elektroda i karakteristike metala šava po katalogu

Oznaka elektrode	d, mm	Hemijski sastav čistog metala šava,					Mehaničke osobine metala šava			
		%C	%Si	%Mn	%Ni	%Mo	Re (N/mm ²)	R _m (N/mm ²)	A ₅ %	KV(J) (-40)
EL-1	4.0	0.08	0.5	0.95	2.50	0.35	550 - 640	650 - 750	22 - 26	60 - 90
EL-2	3.25	0.11	0.58	1.45	4.43	0.28	600 - 750	700 - 800	24-28	70-90

3. EKSPERIMENTALNO ZAVARIVANJE

Eksperimentalno zavarivanje pripremljenih uzoraka (ploča) iz mikrolegiranog čelika oznake J55 (prema API 5L) je izvedeno prema planu eksperimenata E-postupkom zavarivanja, pri čemu su parametri zavarivanja menjani na dva nivoa. Obložena elektroda oznake EL-1 ima fabričku oznaku PIVA 255BMo (sa 2,5%Ni), a specijalna elektroda oznake EL-2 (sa 4,5Ni), tabela 2.

Osnovni cilj eksperimentalnog zavarivanja uzoraka iz čelika J-55 je određivanje mehaničko tehnoloških osobina zavarenih spojeva u funkciji promene hemijskog sastava dodatnog materijala, odnosno promena sadržaja nikla na dva nivoa (2,55% Ni i 4,43% Ni).

Za realizaciju postavljenih ciljeva eksperimentalnog zavarivanja pripremljene su ploče standardnih dimenzija od dve šarže (EL1 i EL2) osnovnog materijala mikrolegiranog čelika J55. Zavarivanje uzoraka iz čelika J-55 je izvršeno sa različitim unosom toplote, (od 7 do 20 KJ/cm). Ovo je postignuto tako što je zavarivanje izvedeno sa promenom broja prolaza (od 2 do 6 prolaza) uz promenu brzine zavarivanja, tabela 3.

Tabela3. Eksperimentalno zavarivanje uzoraka čelika J55 elektrodučnim postupkom

Br.	Elektroda		Parametri zavarivanja			Br. prolaza	Energija linijska KJ/cm
	Oznaka	d _{el} , mm	U (V)	I (A)	V (cm/min)		
1	EL-1	3,25	24	135	25-30	5+k	7-7,5
2		3,25	24	135	31-36	6+k	5,5-6,5
3		3,25	24	125	15-17	3+k	18-20
4		3,25	24	125	22-32	5+k	8-15,5
5		3,25	24	135	17-21	3+k	9-13,4
6	EL-2	3,5	24	135	17-26	2+k	7-7,5
7		3,25	24	135	7,5-26,6	2+k	7-7,5
8		4,0	24	120	15-17	3+k	9,5-11,5
9		3,25	24	135	8,5-9,5	3+k	9,5-11,5

4. ISPITIVANJE KVALITETA ZAVARENIH SPOJEVA

Na zavarenim uzorcima izvršena su sledeća ispitivanja :

- vizuelna kontrola zavarenih spojeva,
- ispitivanje hemijskog sastava metala šava,
- ispitivanje mehaničkih osobina (čvrstoća, žilavost),
- metalografska ispitivanja (mikro i makro),

4.1. Ispitivanje hemijskog sastava metala šava zavarenih spojeva

Izvedena su ispitivanja hemijskog sastava metala šava zavarenih uzoraka, a dobijeni rezultati su dati u tabeli 4.

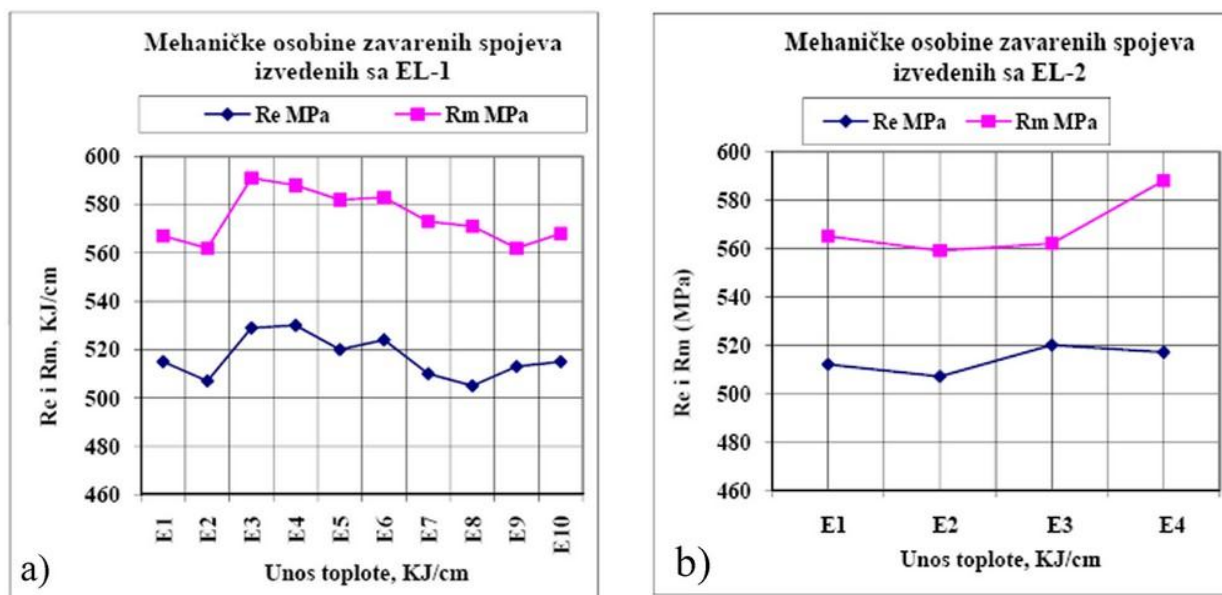
Tabela 4. Hemijski sastav metala šava zavarenih uzoraka

Oznaka elektrode	Br.	Hemijski sastav metala šava, %								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V
EL1	1.	0,08	0,54	1,34	0,024	0,018	0,046	2,50	0,47	-
	2.	0,08	0,51	1,32	0,023	0,018	0,050	2,42	0,48	-
	3.	0,08	0,58	1,37	0,024	0,017	0,050	2,36	0,42	-
	4.	0,08	0,58	1,26	0,022	0,020	0,044	2,34	0,36	-
EL2	5.	0,15	0,45	1,16	0,040	0,010	0,13	4,63	0,17	0,031
	6.	0,13	0,48	1,21	0,040	0,011	0,13	4,52	0,16	0,031
	7.	0,15	0,43	1,11	0,041	0,010	0,13	4,20	0,16	0,030
	8.	0,12	0,46	1,14	0,040	0,010	0,13	4,30	0,16	0,030
	9.	0,22	0,47	1,16	0,039	0,010	0,13	4,21	0,17	0,031

Hemijski sastav metala šava zavarenih uzoraka izveden sa dva kvaliteta elektrode (oznake EL-1 i EL-2) se razlikuje po sadržaju nikla, ugljenika i molibdena.

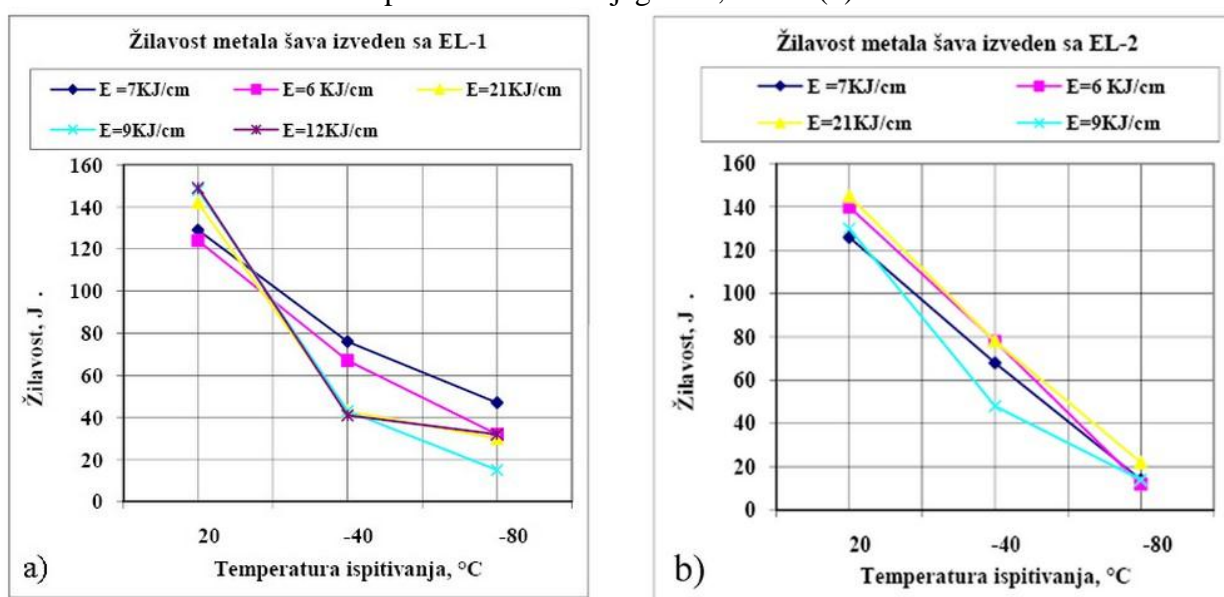
4.2. Ispitivanje mehaničkih osobina i žilavosti zavarenih spojeva

Ispitivanja zatezne čvrstoće zavarenih spojeva su izvršena na epruvetama izrađenim prema standardu JUS C.T3054. Ispitivanje udarne žilavosti je izvršeno prema standardu JUS C.T3051. Rezultati ispitivanja zatezne čvrstoće osnovnog materijala za dve šarže su dati u tabeli 1. Rezultati ispitivanja zatezne čvrstoće zavarenih spojeva izvedeni elektrodom EL-1 za različite nivoe unosa toplote su dati na dijagramu, slika 1(a), a za zavarene spojeve izvedene elektrodom EL-2 i različite nivoe unosa toplote su dati na dijagramu, slika 1(b),



Slika 1(a,b). Promena mehaničkih osobina zavarenih spojeva u funkciji različitog nivoa unosa toplote na uzorcima spojeva izvedenih elektrodom EL-1 (a) i EL-2 (b)

Rezultati ispitivanja žilavosti zavarenih spojeva izvedeni sa elektrodom EL-1 za različite nivoe unosa toplote su dati na dijagramu, slika 2(a), a za zavarene spojeve izvedene elektrodom EL-2 sa različitim nivoom unosa toplote su dati na dijagramu, slika 2(b).

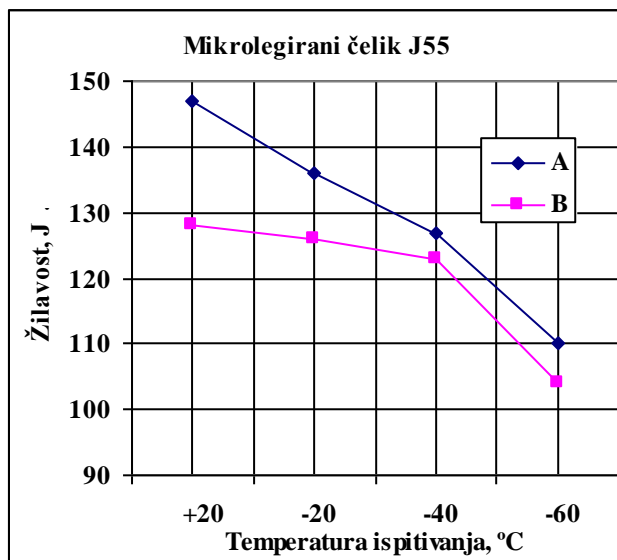


Slika 2(a,b). Promena žilavosti zavarenih spojeva u funkciji različitog nivoa unosa toplote na uzorcima spojeva izvedenih elektrodom EL-1 (a) i EL-2 (b)

Komparativna analiza dobijenih rezultata ispitivanja žilavosti zavarenih spojeva izvedenih elektrodom EL-1 za različite nivoe unosa toplote, slika 2(a,b), pokazuje da su vrednosti žilavosti veće kod nižeg nivoa unosa toplote zavarivanja.

Rezultati ispitivanja žilavosti osnovnog materijala J55 za dve šarže (A, B) su dati na slici 3.

Kao što se vidi na dijagramu slika 3 vrednosti žilavosti kod šarže B su niže na svim temperaturama ispitivanja, a razlika je nastala zbog većeg sadržaja mangana i niobijuma u hemijskom sastavu čelika (tabela 1).

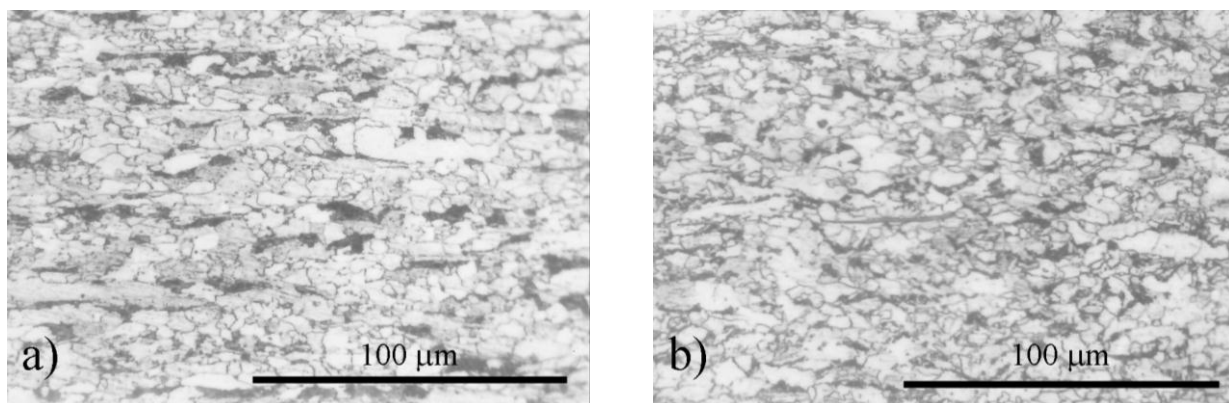


Slika 3. Promena žilavosti osnovnog materijala J55 za dve šarže (A,B).

4.3. Metalografska ispitivanja zavarenih spojeva

Izvršena je mikrostrukturalna analiza na SM mikroskopu uzoraka osnovnog materijala i zavarenih spojeva, tabela 3, izvedeni elektrolučnim postupkom zavarivanja sa dva kvaliteta dodatnog materijala.

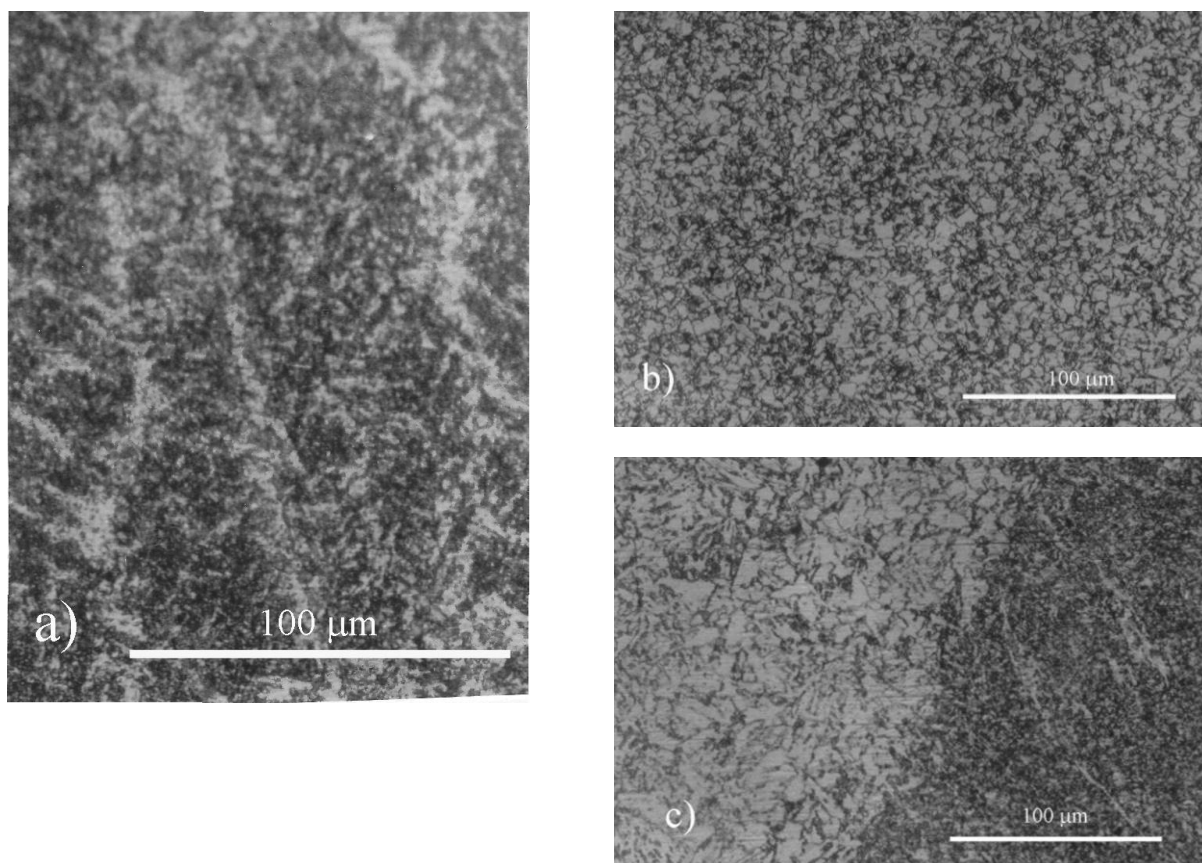
Mikrostrukturalna analiza osnovnog materijala. Mikrostruktura osnovnog materijala čelične trake, debljine 7 mm, kvaliteta J55 iz dve šarže oznake A i B posmatrana na svetlosnom mikroskopu je homogena feritno-perlitna trakasto usmerena u pravcu valjanja, slika 4 (a, b). Uočava se kod oba uzorka da se kroz sredinu, po debljini uzorka čelične trake, mestimično prostire perlitna trakasta struktura.



Slika 4. Mikrostruktura osnovnog materijala J55, debljine 7mm: a) šarža oznake A i b) šarža oznake B

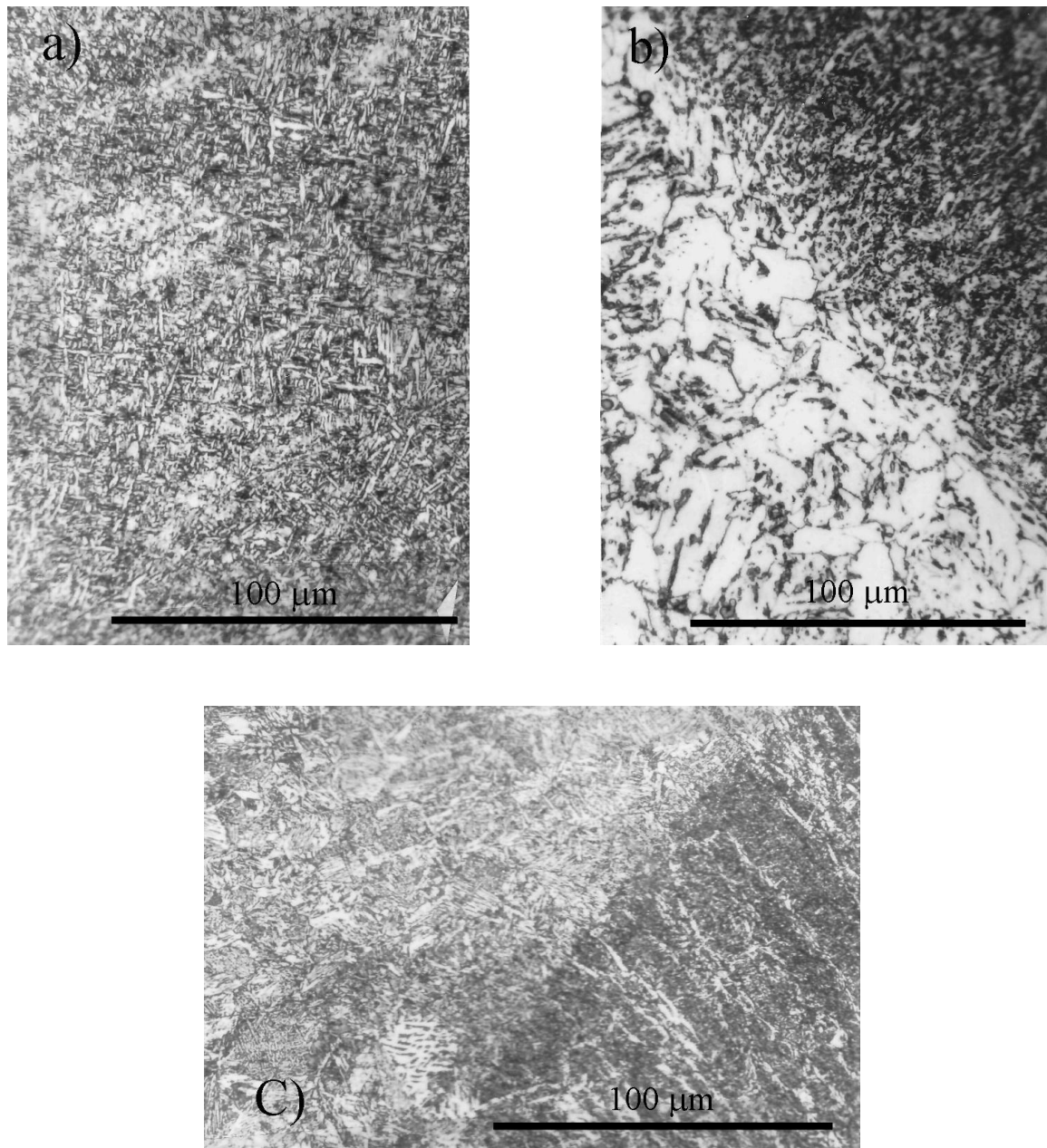
Mikrostrukturna analiza zavarenih spojeva. Izvršena su metalografska ispitivanja zavarenih spojeva uzoraka od mikrolegirano čelika J-55 debljine 7 mm, zavarenog sa dva kvaliteta dodatnog materijala: fabričke oznake PIVA 255 BMo od kojih jedna sadrži 2,5% Ni, a druga sadrži 4,5% Ni, tabela 3.

Struktura zavarenih spojeva izvedenih elektrodom EL-1 je data na mikrofotografijama, slika 5 (a,b,c). Struktura metala šava data je na fotografiji slika 5(a) a struktura u normalizovanom delu šava na slici 5(b) i na liniji stapanja, slika 5(c).



*Slika 5. Mikrostruktura zavarenog spoja izvedenog elektrodom EL-1,
a) Metal šava, b) Metal šava posle normalizacije, c) ZUT na liniji stapanja.*

Analizirana struktura zavarenih spojeva izvedenih elektrodom EL-2 je data na mikrofotografijama, slika 6 (a,b,c). Struktura metala šava data je na slici 6(a), a struktura u ZUT-u na liniji stapanja je data na slici 6(b) i ZUT-u na slici 6(c).



*Slika 6. Mikrostruktura zavarenog spoja izveden elektrodom EL-2:
a) Metal šava, b) Metal šava posle normalizacije, c) ZUT prema liniji stapanja.*

Nova generacija fino-zrnatih konstrukcionih čelika (JUS. C. B). 502), za razliku od prethodne (koja je imala teškoće pri zavarivanju) je tako metalurški projektovana da se sa smanjenjem sadržaja ugljenika, povećanim zahtevima za čvrstoću uz korišćenje modifikatora za uključke i optimizacijom legirajućih i pre svega mikrolegirajućih elemenata, uz poštovanje odgovarajućeg termo-mehaničkog režima valjanja, ostvaruje povoljan nivo i odnos čvrstoće i plastičnosti uz znatno poboljšanje podobnosti za zavarivanje.

Različiti sadržaji ojačavajućih elemenata (C i Mn) a posebno različiti mikrolegirajući elementi (Nb, V, Ti) sa svojim osobinama i količinama čine da će svaki od ovih čelika imati i različitu osetljivost prema pojavi nedozvoljenih grešaka.

Mehaničko-tehnološke osobine metala šava su primarno u funkciji hemijskog sastava dodatnog materijala odnosno količine unesenih legirajućih elemenata. Ukupna količina legirajućih elemenata unesena u metal šava (tabela 4) sa dodatnim materijalom iznosi:

- $4,71 \div 5,02$ %, za elektrodu EL-1
- $6,26 \div 6,77$ %, za elektrodu EL-2

Navedeni procentualni iznos legirajućih elemenata unesen u tehnološkom procesu formiranja metala šava upućuje na njihov značajni uticaj na kvalitet formiranog metala šava, uzimajući u obzir i procenat mešanja sa osnovnim materijalom.

Rezultati ispitivanja žilavosti metala šava pokazuju da najveći uticaj na žilavost ima hemijski sastav osnovnog materijala, a zatim procenat odgora elemenata u toku zavarivanja i nivo unosa toplote.

Najveće vrednosti žilavosti su postignute kod metala šava izvedenog elektrodom EL-2 sa niskim unosom toplote zavarivanja. Hemijski sastav metala šava zavarenih uzoraka izvedenih sa elektrodom EL-2 pokazuje povećan sadržaj nikla, ugljenika i molibdena, tabela2, što se odražava na povećanje žilavosti metala šava.

4. ZAKLJUČCI

Na osnovu teoretskih razmatranja i rezultata dobijenih eksperimentalnim ispitivanjem uticaja kvaliteta dodatnog materijala na svojstva zavarenih spojeva nove generacije mikrolegiranih čelika J55, mogu se izvesti sledeći zaključci:

1. Rezultati ispitivanja mehaničko-tehnoloških osobina nove generacije mikrolegiranih kontrolisano valjanih čelika pokazuju da osvojeni kvaliteti poseduju visok nivo mehaničko-tehnoloških osobina u odnosu na prethodnu generaciju, zahvaljujući izmenjenom sadržaju legirajućih elemenata.
2. Kod čelika J55 postignute su najveće vrednosti napona tečenja, zatezne čvrstoće i žilavosti zavarenih spojeva primenom elektrode kvaliteta EL2 ($4,5\%Ni+0,35\%Mo$) i kod niskog nivoa unosa toplote, koji za navedene kvalitete čelika iznosi 6-7 KJ/cm;
3. Bez obzira što je cena koštanja elektrode EL-2 veća u odnosu na EL-1 opravdana je njena primena za zavarivanje mikrolegiranih čelika povišene čvrstoće koji se primenjuju za izradu cevi i gasovoda.

ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke i tehnološkog razvoja za finansiranje projekta TR 19061 u oblasti razvoja dodatnih materijala za zavarivanje mikrolegiranih sitnozrnih čelika.

LITERATURA:

1. Hrivnjak I.: "Zavarljivost čelika", Građevinska knjiga, Beograd, 1982.
2. Grabulov V., Radović A., Bajić N.: "Savremeni pristup istraživanju zavarljivosti na čelicima proizvedenih u koncernu Sartid a.d." III Savetovanje o primeni naučnih istraživanja i projektnih rešenja u metalurgiji, Bor, 1997.
3. Bajić N., Radović A., Grabulov V.: "Zavarljivost mikrolegiranih čelika koncerna Sartid", studija, Sartid 1997, Smederevo.
4. Harrison P.L. and S.E. Webster: "HAZ Microstructure and toughness in single pass weling Proc. 36 th Mechanical Working and Steel", Processing Conference, Baltimore, Maryland, USA 1995, p. 551-559.
5. Mitchell P.S., Hart, P.H.M. and W.B. Morrison W.B.: "The effect of microalloying on HAZ toughness", Microalloying 95, Eds. M. Korchynsky et. al., & SS, Pittsburgh, USA, 1995, p.149-162.

6. Harrison P.L. and S.E. Webster: "HAZ Microstructure and toughness in single pass welding Proc. 36 th Mechanical Working and Steel", Processing Conference, Baltimore, Maryland, USA 1995, p. 551-559.
7. Podgdeckij V.V.: "O vilijaniji hemičeskogo sastava šava na ego mikrostrukturu i mehaničke svojstva", obzor, Avtomatičeskaja svarka, No 2(1991)1-9.
8. Evans G.M.: "The effect of molybdenium on the mikrostrukturu and properties of C-Mn-weld metal deposits" (I I W 2-A 666-86), 1986.
9. Popović D., Čurčić R.: "Ocena strukturnih karakteristika i hemijske homogenosti mikrolegiranog kontinuirano livenog čelika", Smederevo, 1981. st.16-46.
10. Mitchell P.S., Hart, P.H.M. and W.B. Morrison W.B.: "The effect of microalloying on HAZ toughness", Microalloying 95, Eds. M. Korchynsky et. al., & SS, Pittsburgh, USA, 1995, p.149-162.
11. Aasatin B.S., Kozlov O.N.: "Mikrostruktura i svojstva svarnih soedinenij mikrolegirovanih stalej, Avtomatičeskaja Svarka, No2(1987) 1-11.
12. Denisenko A.V.: "Morfologičeskie osobenosti strukturi niskolegirovanogo metala šva i ih vlianie na svojstva svarnih soedinenija" Avtomatičeskaja svarka, No10 (1990) 32-37.



OBTAINING OF CHEMICAL COMPOSITE COATINGS WITH COPPER MATRIX

M.Georgieva¹, M.Petrova², Ek. Dobрева^{2*}, D. Stoychev²

¹ Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences 1113 Sofia, Bulgaria

² Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences 1113 Sofia, Bulgaria

^{2*}Technical University - Sofia

e-mail address: mgeorgieva@ipc.bas.bg; mpetrova@ipc.bas.bg

Abstract

Copper composite coatings especially those with dispersoid diamond particles can be used for finishing of hard materials as in the soft matrix in the working process are introduced small pieces of material being processed which did not damage its surface.

At the obtaining of copper composite coatings by electrochemical way the dispersion's quantity which is included in the matrix is relatively small, so we have chose the chemical plating. By that reason, we have studied various composition's solutions for chemical copper plating. We have investigated in detail the stages of pre-treatment of the polyethyleneterephthalate (polyester) substrate as - degreasing, etching, activation, acceleration and their influence onto the quantity of codeposited diamond particles. The conditions for obtaining of the maximum deposition/codeposition rate in trilonic solution for chemical plating have been determined and its stability was optimized by the investigation of the influence of different stabilizers.

The composite coatings with diamond particles obtained from an optimal electrolyte and deposition conditions were characterized by EDX - analysis and SEM-microscopy

Key words: Copper, Chemical deposition, Composite coatings, Diamond

1. Introduction

Chemical metal plating is used for deposition of coatings on dielectrics or electro-conductors of complex configuration. It is a process of reduction of metal ions in an aqueous solution containing a strong reducing agent. As of today, various technologies and electrolytes have been developed for the production of different types of metal coatings (e.g. nickel, copper, cobalt, silver, gold, tin, chromium, cadmium, palladium, platinum, rhodium and ruthenium) as well as of various alloy coatings. Chemical methods can be employed for deposition of composite coatings, too, i.e. metal coatings with incorporated solid particles of other materials [1].

Chemical copper plating is an electroless reduction process and is of great importance in the galvanization of plastics as well as in the manufacture of printed circuits boards. The solutions for chemical copper plating contain a salt of divalent copper, a reducing agent, complex-forming agents, buffer substances and other additives such as stabilizers, surface active substances (SAS), brighteners, etc.

There is a huge variety of published and patented solutions for chemical copper plating of dielectrics, with formaldehyde as the most common reducing agent. Boron hydride and its derivatives, as well as sodium hypophosphite are also used as reducers. The processes with NaH_2PO_2 are conducted both in acidic and alkaline medium at sufficiently high temperature. Thus, for example, reference [2] reports of copper plating of polyethyleneterephthalate (polyester) substrate using hypophosphite as reducing agent. The authors obtain a high quality coating in the presence of 0.0030 M nickel ion in the plating solution at 65°C. The deposition rate increases with increase of temperature, solution pH and nickel ion concentration. Addition of $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ leads to improvement of the properties of the copper coating, reducing the deposition rate and increasing the surface electrical resistance of the coating at that.

The authors of reference [3] describe the disadvantages of the electrolytes used for chemical copper plating with formaldehyde as reducer and propose a new type of reducing agent, e.g. a couple of metal ions with different degree of oxidation. This new system for chemical copper plating contains a cobalt(II)ethylenediamine complex compound as reducing agent. The thermodynamics and the kinetics of $\text{Cu(II)Cu-Co(III)(Co(II) Ethylenediamine)}$ have been studied. A correlation has been established between the rate of deposition onto the catalyzed surface and the concentration of the Co En_2^{2+} complex compound. The use of cobalt(II)ethylenediamine complex compound as reducing agent allows a rate of chemical copper plating of up to $6 \mu\text{m.h}^{-1}$ (50-70°C) to be achieved. The obtained metal coating has a uniform structure and contains less defects than the coating deposited in formaldehyde-containing solutions at the same deposition rate.

The aim of the present work is to investigate the pre-treatment (degreasing, activation and acceleration) of the flexible substrate, in this particular case polyethyleneterephthalate (PET), prior to the deposition of a copper coating and the production of a composite coating with copper matrix.

2. Experimental

Polyethyleneterephthalate substrates (2x2x0,05cm) were used in these experiments. They were processed employing the following technological scheme:

- Degreasing in alkaline solution
- Activation in colloidal solution of PdCl_2 (0.8 g/L PdCl_2 , 20 g/L SnCl_2 , 3M HCl) varying some of the process parameters.

- Acceleration (treatment in alkaline solution of NaOH)

For comparison, experiments were also performed with ABS (acrylonitrile butadiene styrene) substrates, which were processed following the technological scheme: etching in chrome/sulfuric acid electrolyte, pre-treatment in 3M HCl, activation and acceleration.

The thus treated polyethyleneterephthalate (PET), respectively ABS, substrates were immersed in the solution for chemical copper plating. The basic components in the plating solution were: copper sulfate or cuprous chloride and formaldehyde as reducing agent. Various complex-forming agents, buffer substances, stabilizers, etc. were also added to the solution, as described in the Experimental section. In some of the experiments, diamond powders with particles size varying from 3 to 70 μm were also added.

The plating solution pH was within the range 12.8–13, and the temperature was varied from 20°C to 45°C. The ratio metal plated surface to working solution was 1 dm²/L. Metal coatings were produced under continuous or intermittent air agitation.

The thickness of the obtained coating was measured gravimetrically and by X-ray fluorescence analysis. Energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) was employed to determine the coating's elemental composition. The morphology of the coating and the particle size distribution on its surface were examined by scanning electron microscopy (SEM) with the help of microscope JEOL JSM 733 (Japan).

Three types of SAS were used for wetting of the diamond particles: Veronal H-10, sodium laurylsulfonate and polyethylene glycol with molecular weight 4000.

3. Results and Discussion

3.1. Influence of PET pre-treatment

The polyester polyethyleneterephthalate (PET) substrate onto which the copper coating is deposited is prepared from fibres interconnected with low molecular weight polyester resin. The substrate has a thickness of 0.5 mm and its surface is uniformly corrugated in squares with blind square holes with \varnothing 1 mm (Fig. 1a and 1b).

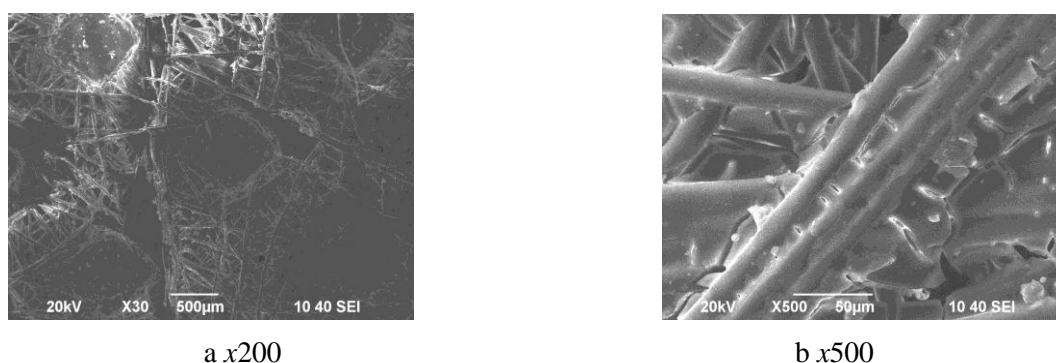


Fig.1: SEM images of PET substrate a) general image and b) of the PET's structure

During processing of the polyester terephthalate substrate, the binding polyester resin is removed as a result of which the individual fibres get fluffy, except for the pressed square surface (Fig. 2a).

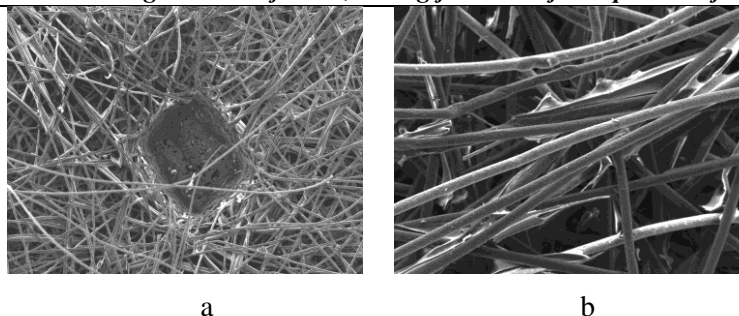


Fig.2: SEM images of the pre-treatment PET substrate

The free fibres after removal of the binding resin can be seen in Fig. 2b. Their surface, too, is affected by the action the of the NaOH used for etching of the substrate surface (Fig. 3).

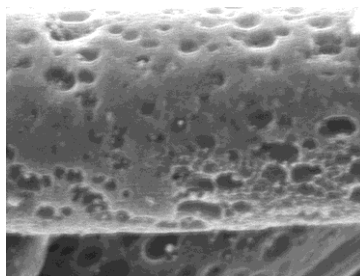


Fig.3: SEM images after activated PET substrate

After etching of the PET in NaOH, it had to be activated, which was done in colloidal PdCl_2 solution. The correlation between the PdCl_2 concentration and the thickness of the obtained copper coating is illustrated in Table 1. With increase of the PdCl_2 content in the solution the amount of paladium sorbed by the polymer surface increased, too, and so did the number of catalytically active centres where deposition of spherically-shaped copper nuclei started. The latter formed aggregates. The autocatalytic reduction process is responsible for the growth of these aggregates and when they become energetically unstable, recrystallization occurs. The unstable aggregates transform into large mono-crystals. Chains form and smaller crystals occupy the gaps between them. Thus, the copper film has a heterogeneous structure.

Since no significant difference was observed in the thickness of copper coatings obtained under different activation conditions, we performed most of our experiments with 0.8 g/L PdCl_2 in the activation solution, 5 min., 20°C (Tables 1 and 2).

Tabl.1: Activation time at two concentrations of PdCl_2 .

Colloidal activator with 0,8 g/l PdCl_2		Colloidal activator with 1 g/l PdCl_2	
3 min	1, 09 μn	3 min	1, 16 μn
5 min	1, 18 μn	5 min	1, 26 μn
7 min	1, 21 μn	7 min	1, 34 μn
10 min	1, 57 μn	10 min	1, 61 μn

Tabl.2: Activation time and temperature of a colloidal activator with 0,8 g/l PdCl₂.

Активатор с 0,8г/л PdCl ₂			
Activation time, T = 20 ⁰ C		Activator's temperature, τ = 3мин	
3min	1,29μm	20 ⁰ C	1,29μm
5min	1,18μm	30 ⁰ C	0,98μm
7min	1,21μm	40 ⁰ C	1,11μm
10min	1,57μm	-	-

3.2. Influence of the basic components of the electrolytes for chemical copper plating of ABS substrates

The solutions used for electroless copper plating contain mostly salts of divalent copper and primarily CuSO₄·5H₂O. Almost all our experiments were conducted with this salt and we used a CuCl₂·6H₂O based electrolyte only for the sake of comparison.

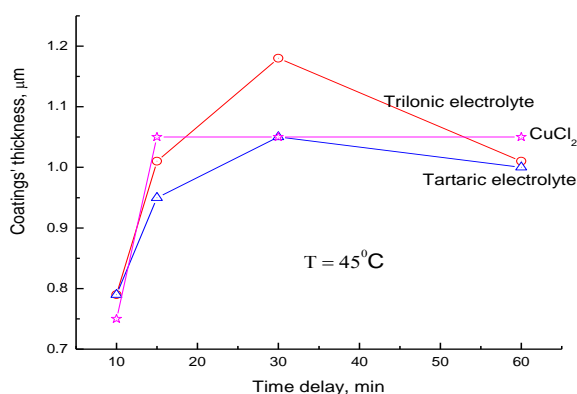


Fig. 4: Relationship of the coatings' copper thickness from plating time at three types copper electrolytes.

In the course of our investigations we have established that both electrolytes, with CuSO₄ and with CuCl₂, yield almost the same deposition rate, hence we have used the more readily available and less expensive CuSO₄ in most of our experiments. Increase in salt concentration in the electrolyte resulted in increase of the coatings' thickness (Fig. 4). Nevertheless, we used solutions containing 10 g/L CuSO₄.

The most widely used reducing agent in chemical copper plating is formaldehyde. It is added in the form of 37%÷40% solution. In the presence of formaldehyde, Cu²⁺ ions are reduced completely, thus the autocatalytic nature of the reaction is preserved. The thickness of the obtained copper coating increases with increase of the reducing ability of the formaldehyde (Fig. 5), but very high concentrations of the latter reduce the electrolyte stability.

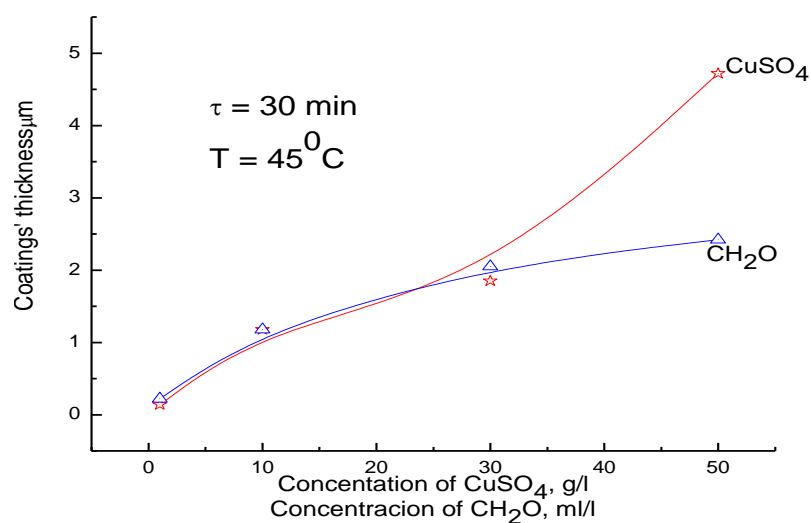


Fig.5: Relationship of the coatings' copper thickness from the concentration of CuSO_4 and CH_2O .
Deposition time 30 min at 45°C

Based on the results of our investigations of the influence of deposition temperature on the thickness of the obtained copper coating, we have determined an optimum temperature value of 45°C .

3.3. Influence of additives to the electrolytes for chemical copper plating of ABS substrates

The role of complex-forming agents is to bind Cu(II) ions in a complex which would prevent formation of basic salts and hydroxides at the high pH of the copper plating solution. A great number of complex-forming agents (ligands) are known, the most widely used being ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and its sodium salt ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$) as well as potassium sodium tartrate (Rochelle salt).

Potassium sodium tartrate is one of the most popular ligands in solutions for electroless copper plating. Its composition may vary within a wide range from 16 to 188 g/L [1], which related to the concentration of Cu(II) ions is 3 to 4 times in excess, i.e. the whole amount of copper is bound in complex ions. These copper plating solutions are characterized by possible passivation of the obtained coating.

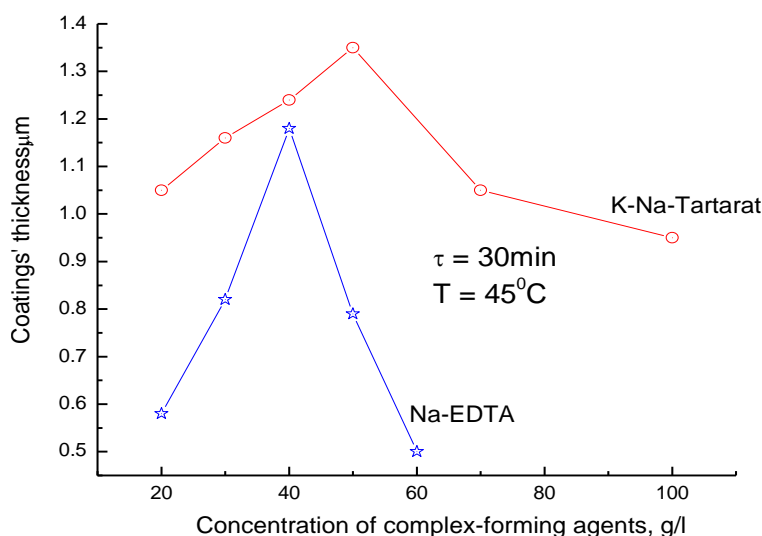


Fig.6: Relationship of the coatings' copper thickness from the concentration of complex-forming agents. Deposition time 30 min at 45°C.

Na₂-EDTA is the most widely used ligand in solutions for chemical copper plating. This is due to the higher rate of deposition in these solutions as compared to the tartrate electrolyte (Figs. 6 and 4), as well as to the fact that the copper coating produced is not passivated. The data in the figures evidence that the highest deposition rates are achieved in electrolyte with Na₂-EDTA ligand, so we have used this electrolyte in our further investigations.

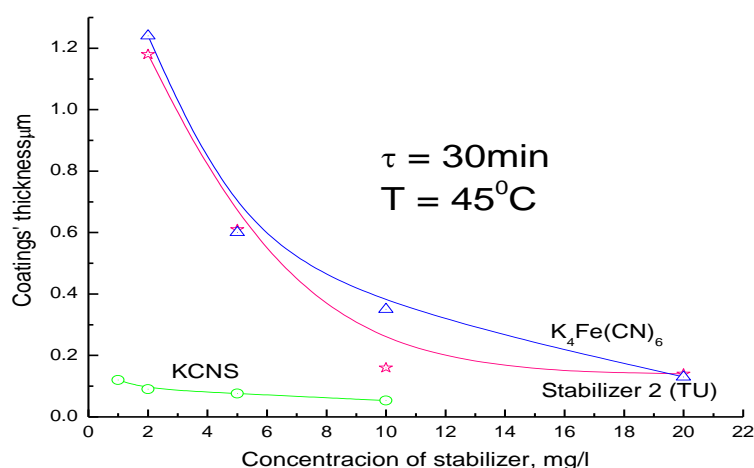


Fig.7: Relationship of the coatings' copper thickness from the concentration of stabilizers. Deposition time 30 min at 45°C

The increased requirements for higher stability of the electrolytes for chemical copper plating and for high quality of the deposited copper coatings call for the use of wide range of organic and inorganic substances as stabilizers. In our experiments we have used several types of stabilizers (Fig. 7). The best stabilizing effect is observed with KCNS, but because of the low deposition rate the use of stabilizer 2 is preferred [4].

In order to improve the quality of the deposited copper coating and its adhesion to the substrate, certain surface active substances are added to the solution as well. We have investigated the influence of sodium laurylsulfonate, Veranol H-10 and polyethylene glycol (PEG-4000) with molecular weight 4000 on the thickness of the obtained coating. The best results were achieved with sodium laurylsulfonate (Na-laurylsulfonate) (Fig. 8).

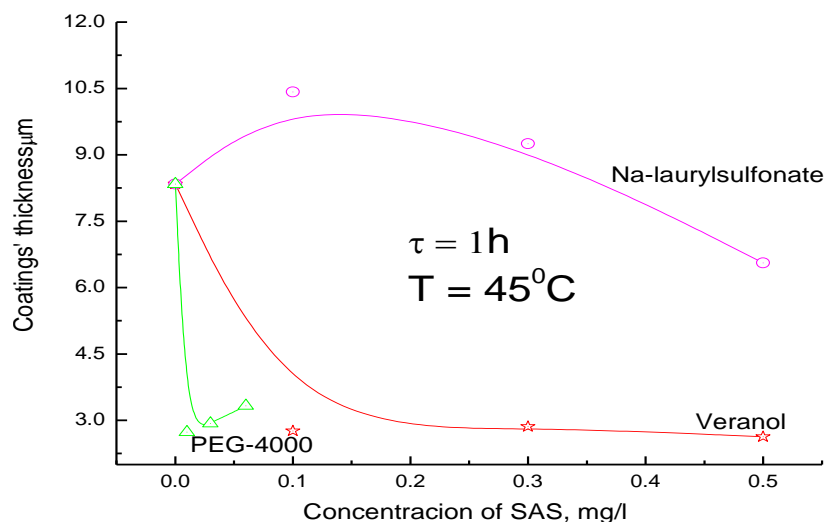
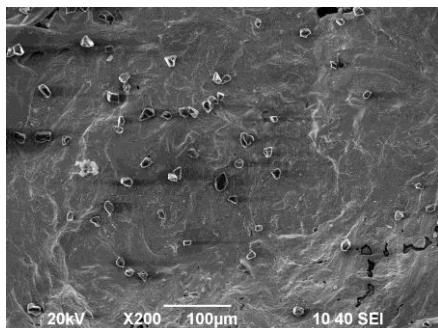


Fig.8: Relationship of the coatings' copper thickness from the concentration of SAS. Deposition time 30 min at 45°C.

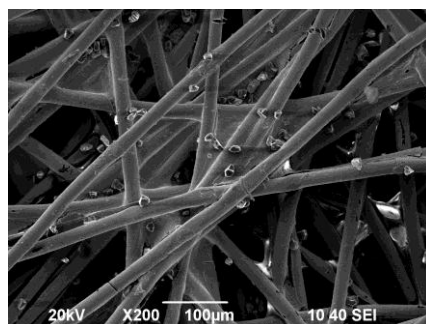
3.4. Deposition of disperse coatings with copper matrix and diamond dispersoid on PET substrate

Having established the best solution for chemical copper plating and the most favourable conditions for our experimental set up, we set to the deposition of disperse coatings with copper matrix and diamond dispersoid.

Figure 9a shows the structure of the copper coating deposited in the corrugated blind hole. At magnification x200, it can be seen that, because of the more compact surface as a result of corrugation, the coating has a wavy appearance with diamond grains deposited on it, too.



Фиг. 9а

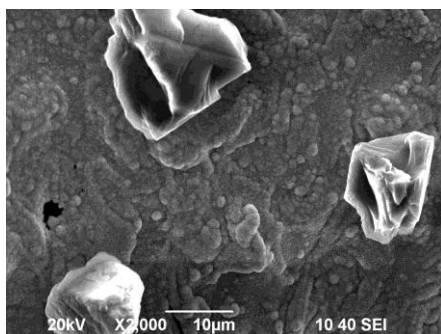


фиг. 9б

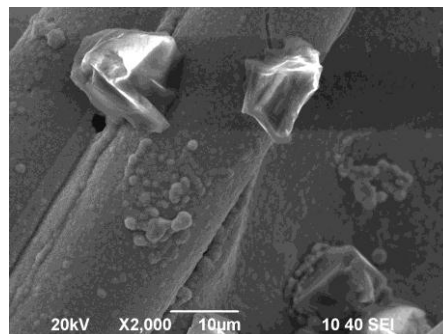
Fig. 9: SEM images of disperse copper coatings on PET a) on the corrugated blind hole and b) on the fibrous structure. Deposition time 60 min at 45°C and diamond's particles concentration ($14 \div 20 \mu\text{m}$) = 5g/l

At the same magnification x200, the diamond deposited on the fibrous structure of the polyester fabric looks as if attached to the individual fibres (Fig. 9b).

The above findings are illustrated also by the SEM pictures in Figs. 10a and 10b taken at magnification x2000. Figure 10a shows again the bottom of the corrugated cavity, where the wavy copper surface is built of growing grains onto which the diamond crystallites are deposited with seemingly no visible cohesion to the substrate.



Фиг. 10a



фиг. 10b

Fig. 10: SEM images of disperse copper coatings on PET x2,000. Deposition time 60 min at 45°C and diamond's particles concentration $(14 \div 20 \mu\text{m}) = 5 \text{ g/l}$

Figure 10b features granular structure of the copper coating in some zones of the polyester fibre. As mentioned above, the diamond grains are as if attached to the fibre. A more careful examination of the SEM images in Fig. 10b gives us grounds to assume that the copper coating covers the base of the diamond crystals, which is an evidence not only of the presence of adhesion forces of cohesion, but indicates that diamond grains are copper plated.

Conclusions

The deposition of composite coatings with copper matrix has been investigated. For the purpose, solutions of various compositions have been studied for chemical copper plating. The individual stages of pre-treatment of the polyethyleneterephthalate substrate (etching, activation and acceleration), and their influence on the amount of deposited diamond particles, have been studied in detail. The optimum conditions yielding maximum deposition rate in trilon solution for chemical copper plating have been determined and its stability has been optimized by studying the influence of various stabilizers.

Composite coatings with dispersed diamond particles deposited from optimum electrolyte and under optimum regime have been characterized by microprobe analysis (EDX) and scanning electron microscopy.

On base of the obtained results is established that the most suitable conditions for co-deposition of diamond particles in a copper matrix are 5 minutes activation of the substrate in a colloidal solution and following chemical copper plating in trilonic solution, containing copper sulphate – 10 g/l; formaline – 10 ml/l at a temperature of the electrolyte - 45°C.

ACKNOWLEDGEMENT:

The authors gratefully acknowledge of National Foundation "Scientific Research" (Bulgaria) under Contract No. DID02/28 for the financial support at realizing the investigations and for the preparation of this paper.

References

1. H. Petrov, Galvanization of plastics, Technika, Sofia, 1982.
2. Xueping Gan, Tating Wn., Lei Lin, Bin Shen, Wenbin Hu, Surface and Coatinga Technology 201 (2007), 7018-7023
3. A.Vaskelrs, E.Norkus, Y.Yacianskiene, Y.Reklaitis, Galvanotechnik, 90, 6, (1999) 1556-1559.
4. BG Patent No. 65604/16.04 (2009)



STRUCTURE AND TEXTURE OF CHEMICALLY DEPOSITED COPPER LAYERS FROM TRILONIC ELECTROLYTES

M. Georgieva¹, G. Avdeev¹, M. Petrova¹, Ek. Dobрева², D. Stoychev^{1*}

¹ Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences,
1113 Sofia, Bulgaria

² Technical University of Sofia, 8 St. K. Ohridski Blvd., 1000 Sofia, Bulgaria

Abstract

XRD and electron microscopy investigation of the structure and texture of chemically deposited copper coatings (chemCu) were conducted. These coatings are used for formation of metal matrix for incorporation therein of diamond and other high hardened particles, production of multilayer printed circuit boards (PCBs), implementation of adhesion securing (copper) sublayer building multilayer (sandwich type) protective and decorative metal systems on non-metallic and metallic substrates, etc. An attempt is made to establish a relationship between the structure and physicomechanical properties of these layers and to compare them with electrochemically deposited copper entities.

It was found that chemical copper coatings have an extremely fine crystal structure with sizes of coherent scattering areas of orders of magnitude smaller than similar sizes in copper coatings (matCu), electrochemically deposited from a simple (non-complex) sulphuric acid electrolyte. However, in chemical plated layers the axis of priority orientation is along the $\langle 111 \rangle$ direction, while in electrochemically deposited matCu this axis is in $\langle 110 \rangle$ direction.

Data on the structure and texture of copper chemically plated coatings were compared with data on electrochemically deposited mirror bright and level copper coatings (brightCu) from sulphuric acid electrolyte with added brightener additives. This comparison showed that the chemCu and bright Cu exhibit similar sizes, while the texture of the bright copper coatings is mixed, $\langle 311 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$, the dominant axis of preferable orientation being along the $\langle 311 \rangle$ direction.

It was established that the values of microhardness of copper layers are arranged in the sequence: $HV_{matCu} < HV_{chemCu} < HV_{brightCu}$. This order is opposite to those describing changes of crystal size (D) and internal stress (σ) in the three types of coatings: $D_{matCu} > D_{chemCu} > D_{brightCu}$ and $\sigma_{matCu} > \sigma_{chemCu} > \sigma_{brightCu}$. Acquired data on D and σ , being in good agreement with Hall-Petch rule, explain HV relationship changes.

Keywords: Copper; Chemical and electrochemical deposition; Structure; Texture

1. Introduction

Chemically deposited copper coatings of definite physicomachanical properties such as fine dispersion, hardness, elasticity, internal strain, etc., commonly all dependent on crystal structure, find wide application in practice. In this connection, it is important to establish factors that have influence on these properties in order to carry out efficient research on grain shape, location, size, and main orientation relative to the conditions of chemical deposition of the copper layers. Similar studies are also significant for basic research because electrochemically deposited copper layers are well documented in the literature [1–6], while data on chemically deposited coatings are scarce. In view of this, characterization of the structure of chemically deposited copper layers and comparison with data on electrochemically deposited samples could give an opportunity to explain differences in their physicomachanical features and to define in particular the scope of application.

The aim of this study is to characterize the structure of chemically deposited copper layers from a trilonic electrolyte by means of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques.

2. Experimental

Chemical deposition of the copper layers was performed from a trilonic electrolyte. The study involved effects of substrate activation time (Novodur PM/3C type ABS samples of 12.5x12.5x3 mm size), electrolyte temperature, concentration of the basic salt ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), concentration of the reducing agent (formaldehyde), and time of copper layer deposition.

The basic electrolyte for copper coating contained copper sulphate, formaldehyde, $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ complexing agent, and Stabilizer 2 (a commercial product of NIS-TU, Sofia). The pH of the electrolyte was kept within 12.8–13. The concentrations of the copper salt and the reducing agent were varied in the ranges of 1–50 g/l and 1–50 ml/l (a 37%-solution), respectively, the temperature being 20÷80°C.

Preliminary treatment of the ABS substrates included the following scheme: etching for 15 min in chromic acid-sulphuric acid etchant, preliminary activation in hydrochloric acid (110 g/l) for 3 min, treatment by a A-75-12 colloidal activator (commercial product of NIS-TU, Sofia, Sofia) for 3–10 min, and alkali treatment by a X-75-4 accelerator (commercial product of NIS-TU, Sofia) for 5 min. The samples thus treated were further subjected to chemical copper coating. Coating times varied between 10 and 60 min and were sufficient to deposit layers of 0.97–4.89- μm thickness. The thickness of the copper layers (δ) was determined by means of gravimetric and X-ray fluorescence analysis.

Data registered on a Philips PW 1050 automated X-ray powder diffractometer were used to determine lattice parameters, average crystallite size, and sample strain. The instrument was equipped with a secondary monochromator and used CuK_α radiation. X-ray diffractograms were recorded in the interval 10–80° 2 θ by a step of 0.02° and exposure of 1 s.

Data on imperfection of coatings due to different defects (double, point and linear) were expressed as percentage of strain and were acquired from diffraction line fitting. Textural effects in deposited coatings were manifested by comparing the peak intensities of a standard ICDD (International Centre for Diffraction Data) data base sample and the prepared samples as normalized intensities.

Data on residual strain in deposited coatings were obtained through a two-axis diffraction performance by a four-circle Philips PW 1050 diffractometer with texture goniometer attachment using CuK_α radiation. A Cu peak with Miller indices (220) was selected for the analysis. The experiment was recorded by a step of 0.01° 2 θ and exposure of 5 s for different values of the angle ψ . Experimental data on the different samples were compared by the size

of the shift of the Cu(220) diffraction peak assumed to be equivalent to the deformation emerging on preparing the layer. Samples with determined parameters were chemically deposited according to selected optimal composition and procedure.

3. Results and discussion

3.1. SEM study

Figure 1 shows a SEM image of typical surface morphology and structure of a chemically deposited copper coating prepared from an optimally presumed trilonic electrolyte ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 10 g/l; HCHO – 10 ml/l, $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ – 140 ml/l, stabilizer 2 – 2ml/l) at pH of $12.8 \div 13$, temperature of 45°C , and deposition time of 30 min.

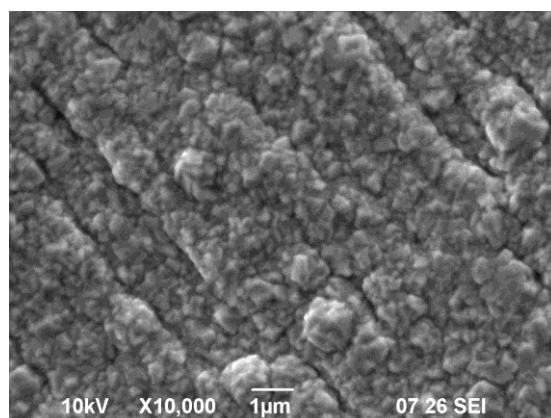


Fig. 1: SEM image of chemically deposited copper coating.

It is seen that the copper coating is composed by pyramidal crystallites of $0.1\text{--}0.5\text{-}\mu\text{m}$ size which form agglomerates of several times bigger size. These agglomerates are uniformly distributed over substrate surface. The lines along which liberated hydrogen has moved during the reduction of the copper ions are clearly outlined. The obtained structure is strongly developed and rough enough for co-deposition/incorporation of dispersoids that could cause synthesis of a composite material of desired properties.

For comparison, figures 2 and 3 display electron microscopy images of the surface morphology and structure of electrochemically deposited copper coatings from copper sulphate based sulphuric acid electrolytes.

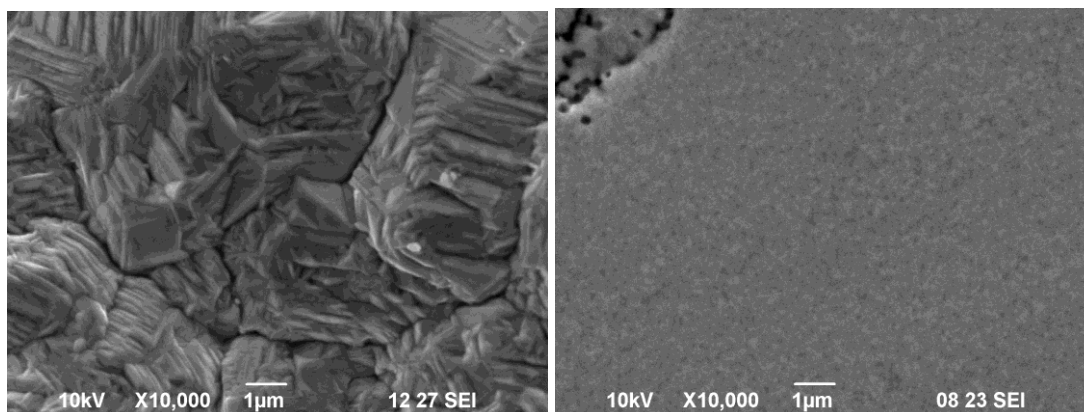


Fig. 2: SEM image of electrochemically deposited mat copper coating.

Fig. 3: SEM image of electrochemically deposited bright copper coating.

Figure 2 presents an image of the surface of mat copper coating deposited from an electrolyte with the following composition: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 80 g/l; H_2SO_4 – 180 g/l; NaCl – 0.09 g/l, temperature of 25°C, with atmospheric agitation of the electrolyte, cathode current density of 1.5 A/dm², and deposition time of 60 min. Figure 3 shows an image of the surface of mirror-bright copper coating deposited from an electrolyte of the same composition with included TD-I (5 ml/l) и TD-II (3 ml/l) additives for bright coating [7], temperature of 25°C, atmospheric agitation of the electrolyte, cathode current density of 4.5 A/dm², and deposition time of 60 min.

It is seen in figure 2 that the electrodeposited copper coating is composed by pyramidal agglomerates grown by screw dislocation mechanism, their sizes (3–10 μm) being much larger than those of chemically deposited copper coatings. At the same time, electrodeposited bright copper coatings, in the presence of special agents for bright coating (Fig. 3), are exclusively finely divided, their surface morphology being characterized by particle sizes of 0.01–0.1 μm [4].

3.2. XRD study of chemically deposited copper coatings

3.2.1. Lattice parameter, size range of coherent scattering, microdeformations

A full-profile fitting method was used to reveal the relationship between coating conditions and structural features of the prepared layers. Sample diffractograms were recorded under appropriate conditions to determine lattice parameters, mean crystallite size, and strain upon every change of electrolyte composition and deposition procedure. Maud program [8–9] was used for computations.

As a rule, the XRD patterns of non-thick layers demonstrated only one well-resolved peak of the copper, since irradiated volumes were small. In this connection, only the latter peak was used to evaluate the data on lattice parameters and mean crystallite size.

3.2.1.1. Effect of time of activation in colloidal solution

Figure 4 presents diffractograms of deposited copper layers in samples for which the time of substrate activation in a palladium-containing activator was varied. Table 1 shows values of the following determined parameters based on the latter patterns: lattice parameter (a), [Å], crystallite size (D), [nm], and crystallite (rms) strain expressed as percentage.

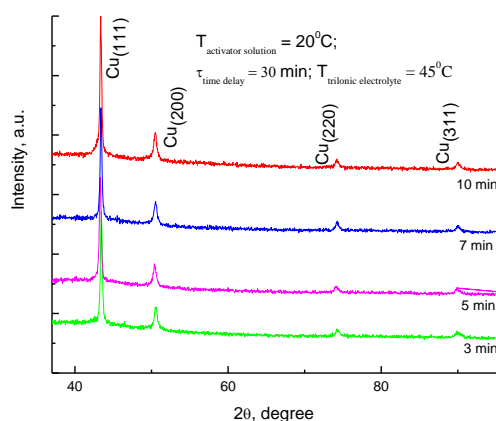


Fig. 4: XRD patterns of chemically deposited copper layers on substrates activated at different times.

It is seen that the XRD patterns reveal no phase inclusions thus giving unambiguous evidence of the quality of the prepared layers. A steady increase in peak intensity and narrowing of the peak profiles with increasing coating thickness is observed. After evaluation of the diffractograms, the results indicate that on increasing the activation time Cu lattice parameter values come close to the equilibrium one ($a=3.515$ [Å], according to Entry # 00-085-1326), whereas crystallite sizes grow twice within studied interval of activation time. Although insignificant, crystallite strain is also enhanced (Table 1).

Table 1

Activation time, min	Lattice parameter, Å	Crystallite size, nm	Crystallite (rms) strain, %	Thickness of Cu coating, µm
3	3.618(1)	35.28	0.062	1.29
5	3.615(1)	33.28	0.048	1.18
7	3.6165(8)	36.74	0.064	1.21
10	3.6147(7)	60.19	0.088	1.57

Evidently, the number of palladium nuclei, being a function of the activation time, plays an important role concerning the appearance and growth of copper nuclei, which further undergo coalescence and form a compact and thick copper layer. In our opinion, on increasing the activation time the number of active areas on the substrate to be copper-coated is increased thus facilitating and enhancing the preparation of a compact copper layer. This number is also associated with registered changes of a , D and rms.

Comparison between these results and the data on surface morphology and structure, deduced from SEM images and sample appearance, gives evidence of a favourable effect of substrate activation with time, however, the latter requires an optimal activation time for the palladium colloidal activator. Changes of D and rms should be decisive in this case, since they determine the quality and functional properties of the copper coatings as well as their adhesion to substrate. Bearing in mind this, we selected a period of 5 min as optimum for activation time.

3.2.1.2. Effect of Cu^{2+} ion concentration

Figure 5 displays XRD patterns and table 2 shows a , D and rms parameter values of deposited copper layers prepared for samples subjected to chemical copper coating in solutions of variable Cu^{2+} ion concentration.

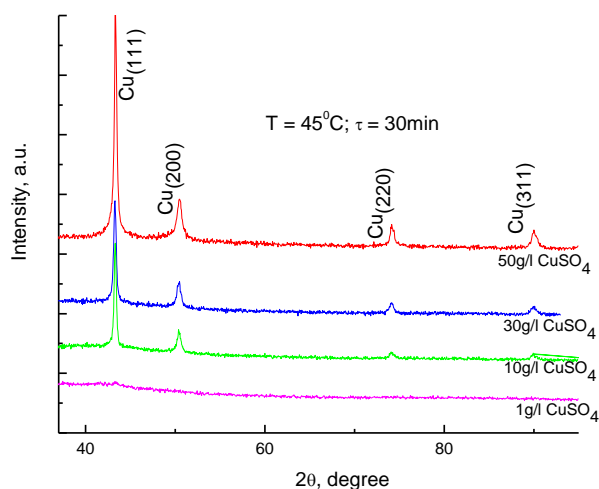


Fig. 5: XRD patterns of deposited copper layers using different concentration of the copper sulphate in the electrolyte for chemical copper coating.

It is seen that the increase of copper sulphate concentration, for constant composition of the remainder components, causes a strong effect on changes in size of the basic building blocks of the copper coating as well as on its growth rate.

Table 2

CuSO ₄ ·5H ₂ O concentration, g/l	Lattice parameter, Å	Crystallite size, nm	Crystallite (rms) strain, %	Thickness of Cu coating, μm
1	3.605348	10.63	0.000	0.14
10	3.615(1)	33.28	0.048	1.18
30	3.6139(8)	34.54	0.083	1.85
50	3.6125(6)	42.16	0.122	4.72

Variation of the copper sulphate concentration between 1 and 50 g/l gives rise to a 4-fold and a 30-fold increase of crystallite size and thickness of deposited coating, respectively. The change of the copper lattice parameter passes through a maximum at a copper sulphate concentration of 10 g/l while internal strain increases proportionally to the increasing concentration of the copper ions. The results obtained indicate that the process studied is limited mostly by diffusion of the copper ions or complexes, a copper sulphate concentration of 10 g/l being close to optimum.

3.2.1.3. Effect of reductant concentration

Figure 6 presents XRD patterns and table 3 gives a , D and rms parameter values of deposited copper layers prepared for samples subjected to chemical copper coating in solutions of variable formaldehyde concentration.

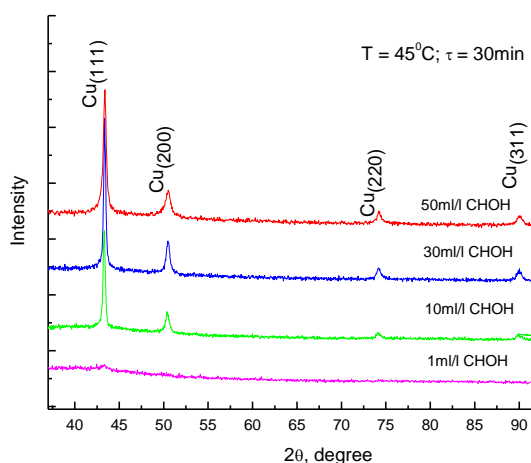


Fig. 6: XRD patterns of deposited copper layers using different concentration of formaldehyde in the electrolyte for chemical copper coating.

It is seen that on increasing the concentration of formaldehyde to about 30 ml in the solution, for constant composition of the remainder components, the size of the basic building blocks of the copper coating is considerably increased, and then followed by a decrease. Moreover, a higher concentration of the reducing agent causes the deposited copper coating to grow thicker. Most probably, these effects are related to changes in the effective concentration of the copper ions being reduced in close proximity to the active sites. Diffusion limitations with respect to supply with reducing copper ions start to operate at a concentration of 30 g/l of the reducing agent and consequently the size of the growing crystallites begins to decrease.

Table 3

Formaldehyde concentration, ml/l	Lattice parameter, Å	Crystallite size, nm	Crystallite (rms) strain, %	Thickness of Cu coating, μm
1	3.613735	10.84	0.000	0.22
10	3.615(1)	33.28	0.048	1.18
30	3.6161(6)	59.85	0.088	2.05
50	3.6144(9)	32.15	0.142	2.42

This suggestion is confirmed by registered roughening of the morphology of the copper coatings at concentrations of the formaldehyde over 30 g/l. Although to less extent, internal strain is also enhanced on increasing reductant concentration. Based on aforementioned results and on observations of the changes in surface morphology we determined an optimal concentration of the formaldehyde of 10 ml/l.

3.2.1.4. Effect of solution temperature

Figure 7 shows XRD patterns and table 4 presents a , D and rms parameter values of deposited copper layers with samples subjected to copper coating in solutions of variable temperature.

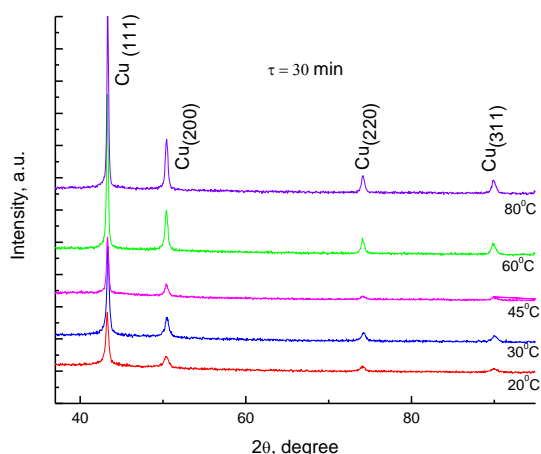


Fig. 7: XRD patterns of the chemically deposited copper coatings at different temperatures of the electrolyte

These results indicate that the temperature rise brings about a certain increase of the copper lattice parameter, in comparison with the equilibrium value, a considerable increase in size of the basic building blocks, and a significant reduction of crystallite strain.

Table 4

Electrolyte temperature, °C	Lattice parameter, Å	Crystallite size, nm	Crystallite (rms) strain, %	Thickness of Cu coating, μm
20	3.614(1)	29.83	0.129	1.88
30	3.6129(7)	42.05	0.115	2.25
45	3.615(1)	33.28	0.048	1.18
60	3.6158(3)	64.56	0.067	3.54
80	3.6172(3)	56.00	0.050	4.89

The effect of solution temperature rise on copper deposition rate is also favourable, the latter being 2.5 times increased in the range 20–80°C. However, a roughening of the surface morphology of the copper coating was observed. On the grounds of the obtained results, we selected a temperature of 45°C to be optimal.

3.2.2. Texture

To clarify texture changes in the chemically deposited copper layers and to compare the latter with electrodeposited materials, the samples were recorded under identical conditions and normalized to 100 arbitrary units of the strongest XRD peak. For comparison, a reference sample from ICDD (International Centre for Diffraction Data) was selected as a non-texture model and presented in figure 8 as a bar diagram. This image enables an easy way to follow up directions along which textural effects could appear.

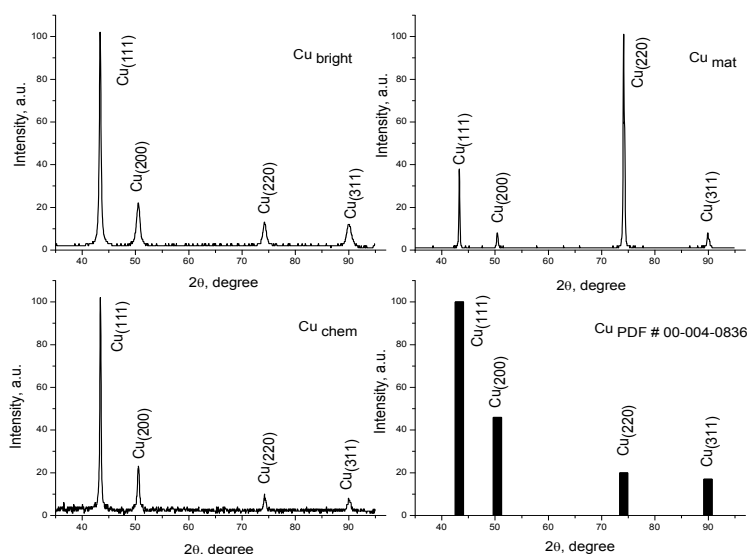


Fig. 8: Powder diffractograms of the prepared coatings compared with a reference non-texture sample.

Similar intensity distribution patterns of chemically deposited copper and electrochemically deposited mirror reflecting copper are observed, direction $\langle 111 \rangle$ of the chemically deposited copper being better manifested. Considering bright copper, crystallite orientation along the $\langle 110 \rangle$ and $\langle 311 \rangle$ directions is dominating, as seen by the line intensities. The effect of the powder diffractograms of these two samples, being not very strong, indicates that the samples were deposited under conditions that allow ion migration over substrate surface and formation of uniform layers. Physical properties like hardness, etc., would be determined by directions $\langle 111 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ for the chemically and electrochemically deposited samples, respectively.

Upon changing the conditions of electrochemical deposition, the intensity distribution of the diffraction peaks of mat copper and its surface is strongly modified. A definite intensity enhancement of the (220) peak is observed as the peak intensity ratio (111)/(200) is close to that of the reference. This tendency illustrates clearly the prevailing orientation of the layer. In this case, the axis of priority orientation of the crystallites in the copper coating is in $\langle 110 \rangle$ direction.

Experimental values of microhardness (HV [kg/mm²]) for the three types of copper layers are compatible with established data from textural analysis: 135, 116 and 225 kg/mm² for the chemically deposited, mat copper and mirror-bright layers.

3.2.3. Internal strains

Data on residual strain in deposited coatings were acquired through a two-axis diffraction method by means of a four-circle diffractometer. A peak of sufficient intensity having (220) Miller indices was selected for analysis. This peak was recorded at every 5 degrees of tilted sample. Experiments thus arranged provide information on different depths of penetration of the X-ray beam in the layers. Recordings of the investigated peak with the different samples were made under identical conditions. Diffraction patterns of Cu(220), registered to follow peak displacements for different penetration depth in the coating, are presented in figure 9.

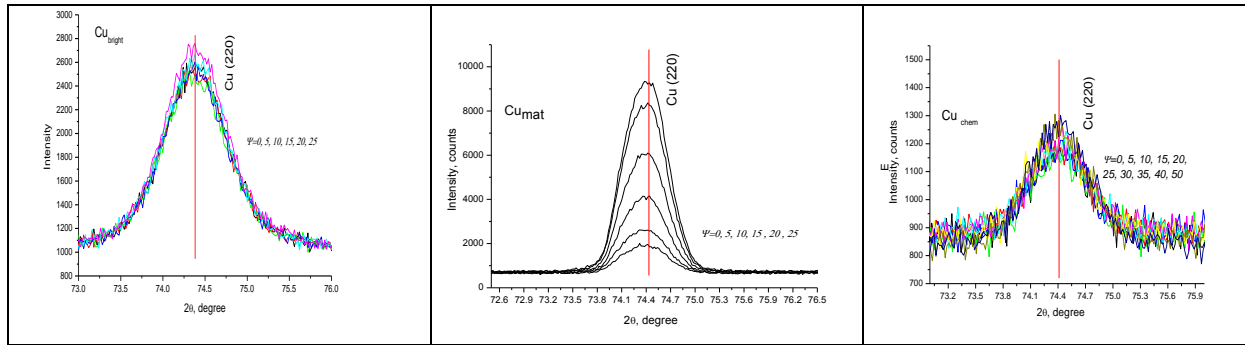


Fig. 9: Study of the position of the Cu(220) diffraction peak at different angle of the incident X-ray beam.

The layers of chemical and electrochemical bright copper did not demonstrate definite dependences of peak shifts thus assuming minimal deformations in the samples. In contrast to these two cases, deformations in the electrochemically deposited mat copper coating are clearly noticeable. Peak displacements with this coating are shown in figure 10 as a $\sin^2\psi$ plot, where ψ is the angle of sample position. Ordinate axis displays estimated interplanar distance values for each recorded peak. The $\sin^2\psi$ plot shows a non-linear dependence which is explained by texture effects.

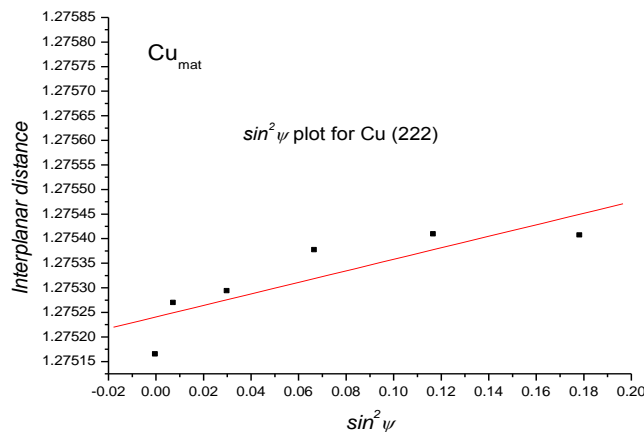


Fig. 10: Dependence of interplanar distance changes on the angle of the incident X-ray beam expressed as $\sin^2\psi$ for electrochemically deposited mat copper coating.

Conclusions

X-ray diffraction and electron microscopy studies show that, with respect to morphology and structure, chemically deposited copper layers differ considerably from electrochemically prepared mat and bright samples. The chemically deposited layers are characterized by basic building blocks of about 33-nm size, while this size with the electrochemically deposited mat and bright layers is 148 and 22 nm, accordingly. The surface structure and morphology of these layers include agglomerates of 0.1–0.5, 3–10, and 0.01–0.1- μm sizes for the chemically deposited copper, mat copper, and bright copper, respectively.

Significant differences in the three types of copper coatings were also found with respect to their structural parameters, texture, and microhardness. It was found that the values of microhardness of the copper layers can be presented in the following sequence: $HV_{\text{matCu}} < HV_{\text{chemCu}} < HV_{\text{brightCu}}$. This order is opposite to the orders of crystallite sizes (D) and residual internal strain (σ) in the three types of coatings: $D_{\text{matCu}} > D_{\text{chemCu}} > D_{\text{brightCu}}$ and $\sigma_{\text{matCu}} > \sigma_{\text{chemCu}} \geq \sigma_{\text{brightCu}}$, which are in accordance with Hall-Petch rule [10,11] for HV relationship changes.

An optimal composition and an optimal procedure for chemical deposition of copper coatings from a trilonic electrolyte are proposed.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge financial support by the National Science Fund of Bulgaria under Contract No. DID02/28 for investigations and preparation of this work.

References

1. S. Rashkov, D. Stoychev, I. Tomov, 'Influence of Current Density and Temperature on the Morphology and Preferred Orientation of Electrodeposited Copper Coatings', *Electrochim. Acta*, 17 (1972) 1955–1964; *Commun. Dept. Chem. Bulg. Acad. Sci.*, 5 (2) (1972) 217–229.
2. D. Stoychev, S. Rashkov, 'Effect of some addends on the electrolytic deposition and structure of copper coatings from acid solution', *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 26 (2), 1973, 243–246.
3. S. Rashkov, D. Stoychev, 'An Investigation on the influence of some surfactant addends on the process of electrolytic deposition of copper coatings from electrolytes containing sulphuric acid.', *Commun. Dept. Chem. Bulg. Acad. Sci.*, 9 (4) (1976) 652–663.
4. D. Stoychev, I. Tomov, I. Vitanova, St. Rashkov, 'Determination of the size of the crystallites that form bright galvanic copper coatings', *Surf. Technol.*, 7 (1978) 433–441.
5. D. Stoychev, I. V. Tomov, I. B. Vitanova, 'Recovery and recrystallization of electrodeposited bright copper coatings at room temperature. I. Microhardness in relation to coating structure', *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 879–886.
6. I. V. Tomov, D. Stoychev, I. B. Vitanova, 'Recovery and recrystallization of electrodeposited bright copper coatings at room temperature. II. X-ray investigation of primary recrystallization', *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 887–89.
7. D. Stoychev, S. Stanchev, Iv. Pojalieff, "Composition for electrodeposition of thick copper platings", BG Patent No 75 610 C25D.38 (03.08.1986).
8. L. Lutterotti, 'Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction', *Nuclear Inst. Methods Physp Res*, B, 268 (2010) 334–340.
9. L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli, H.-R. Wenk, 'Rietveld texture analysis from diffraction images', *Z. Kristallogr., Suppl.*, 26 (2007) 125–130.
10. E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, B64 (1951) 747–752.
11. H. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, 1 (1953) 25–31.



THE EFFECT ANALYSIS OF THE STRAIN AGING ON THE PROPERTIES OF THE LOW – CARBON STEEL SHEETS

ANALIZA UTICAJA DEFORMACIONOG STARENJA NA SVOJSTVA NISKOUGLJENIČNIH ČELIČNIH LIMOVA

Slobodan Stojadinović¹, Nikola Bajić², Jasmina Pekez¹

¹Technical Faculty "Mihajlo Pupin" Zrenjanin

²IHS Research and Development Center, Belgrade,

²IHS Naučno tehnološki park, Zemun

jpekez@yahoo.com; ihis@eunet.rs;

Abstract

The Effect Analysis of the Strain Aging on the Properties of the Low – carbon Steel Sheets. In the paper has been treated the effect of the strain aging (precipitating reinforcement) on the properties of the low – carbon and micro – carbon steel sheets. On the basis of the theoretical and practical studying of the strain aging of the quoted steel sheets, i.e. the researching lasting many years, one can state that it, i.e. the strain aging appears: a) because of the absence of the adequate correlation between the concentration of the carbon and nitrogen atoms on one side and the strain parameters and heat treatment on the other side (low – carbon steels); b) or selecting the adequate thermo – mechanical parameters in correlation with the corresponding chemical structure (micro – alloyed steels).

Key words: low – carbon steels, micro – alloying, aging (precipitating)

Izvod

U radu je obrađen uticaj deformacionog starenja (taložnog ojačavanja) na svojstva niskolegiranih i mikrolegiranih čeličnih limova. Na osnovu višegodišnjeg teorijskog i praktičnog izučavanja deformacionog starenja navedenih čeličnih limova može se konstatovati da do njega dolazi: a) ili zbog nepostojanja adekvatne korelacije između koncentracije atoma ugljenika i azota, s jedne strane i parametara deformacije i termičke obrade, s druge strane (niskougljenični čelici); b) ili izborom odgovarajućih termomehaničkih parametara u korelaciji sa adekvatnim hemijskim sastavom (mikrolegirani čelici).

Ključne riječi: niskougljenični čelici, mikrolegiranje, starenje (taloženje).

UVOD

Deformaciono starenje niskougljeničnih čelika je pojava vezana za promenu svojstava polufabrikata posle njihove hladne ili tople deformacije (statičko starenje), ili za vreme hladne ili tople deformacije (dinamičko starenje). Promena svojstava nastaje kao posledica postojanja određene gustine dislokacija i adekvatne koncentracije primesnih atoma ugljenika i azota i njihove interakcije [1, 2, 3]. Razumevanje fenomena starenja ima višestruki značaj, kako za proizvođače, tako i za korisnike polufabrikata, jer se odgovarajućom termo-mehaničkom obradom mogu izbeći „neobjašnjivi“ lomovi konstrukcija (niskougljenični čelici), ali se isto tako adekvatne promene svojstava polufabrikata mogu iskoristiti u pozitivnom smislu (mikrolegirani čelici). U navedenom kontekstu, cilj ovog rada je da na osnovu analize rezultata višegodišnjih

istraživanja [4, 6, 9], kao i istraživanja drugih autora doprinese boljem razumevanju ovog fenomena, a time i proizvodnji ekonomičnijih i kvalitetnijih polufabrikata.

UTICAJ RAZLIČITIH PARAMETARA NA SVOJSTVA NISKOUGLJENIČNIH ČELIKA PRI DEFORMACIONOM STARENJU

Niskougljenični čelični limovi iz proizvodnog asortimana Željezare- Smederevo, kod kojih može doći do pojave starenja su limovi za: automobilsku („karoserijski lim“) i konzervnu industriju („beli lim“), kao i mikrolegirani čelični (MLČ) limovi.

Koliko je fenomen starenja složena pojava pokazuje i sledeća analiza. Naime, u asortimanu navedenih vrsta čelika iz proizvodnog asortimana Željezare, efekat starenja nije jednoznačan. Kod niskougljeničnih čelika, namenjenih oblikovanju u presama razvlačenjem i dubokim izvlačenjem, starenje je, u osnovi, nepoželjna pojava. Sa druge strane, kod klasičnih mikrolegiranih čelika taložno ojačavanje čvrstih rastvora (i austenita i ferita) je pozitivan fenomen, koji se u praksi široko koristi. Svi parametri koji utiču na promene osobina pri deformacionom starenju se mogu podeliti na unutrašnje i spoljne [1]. U unutrašnje spadaju: hemijski sastav i struktura čelika, a u spoljne: uslovi deformacije, stepen i temperatura deformacije, uslovi eksploatacije i dr. Dominantni uticaj na sklonost čelika ka deformacionom starenju imaju unutrašnji faktori, kao i njihova određena korelacija sa stepenom i temperaturom deformacije. Na primer, promena sadržaja ugljenika (C) i azota (N) postiže se :

- a) vezivanjem C i N u stabilne nitride i karbonitride;
- b) promenom ravnotežnog odnosa između koncentracije C i N na dislokacijama i u čvrstom rastvoru;
- c) promenom dislokacione strukture u korelaciji sa stepenom deformacije, odnosno stadijuma deformacionog ojačavanja.

Osnovni uzroci pojave starenja čelika za „karoserijski i beli lim“ u Željezari je neadekvatan sadržaj C i N, zbog čega se, pri izradi ovih čelika, kao što su Č. 0146, Č.0147 i Č.0148, pokušava da obezbedi njihov što niži sadržaj (ugljenika ispod 0,04% i azota ispod 0,07%) [4, 5, 9].

U navedenom kontekstu, radi obezbeđenja što nižih sadržaja C i N u Željezari se koristi aluminijum (veže ih u obliku stabilnih nitrida) i titan, niobijum, ili vanadijum (vežu ih u stabilne nitride i karbide), pri čemu njihov sadržaj treba da bude takav da

odnos $A1:N=8\div 10$, a kod čelika mikrolegiranih Ti ili Nb, odnos treba da bude $Ti:C=5$ i $Nb:C=1$ [4, 9]. Uklanjanjem kritične koncentracije slobodnih atoma C i N iz čvrstog rastvora, tj. povećanjem otpora čelika prema deformacionom starenju eliminiše se, ili se svodi na minimum mogućnost pojave: a) izražene granice tečenja, odnosno mogućnost pojave vizuelno uočljivih grešaka, koje prate njenu pojavu, kao što su: Lüdersovo izduženje i Lüdersove trake, b) „coil breaks“-a, vizuelno uočljivih učestalih linija preloma, koje mogu nastati pri namotavanju lima posle toplog valjanja, ili pri odmotavanju kotura na liniji slitovanja, ili na liniji dekapiranja [4, 9]. „Coil breaks“ ima trostruko negativan uticaj, pri kasnijoj preradi lima. Naime, nastaje mestimično ojačavanje materijala, što dovodi do neujednačene debljine oblikovanih predmeta i narušavanja njihovog estetskog izgleda. Stvaranje i rast Lüdersovih linija i traka na površini karoserijskih limova, pri njihovom oblikovanju u spoljne delove automobila, je nepoželjno zbog toga što: a) kvare izgled površine (estetski razlog); b) dovode do hrapavosti površine zbog čega se limovi teže poliraju, lakiraju i emajliraju; c) mogu predstavljati potencijalna mesta za preferentni nastanak korozije. Uklanjanje izražene granice popustanja, kod limova kod kojih to nije učinjeno vezivanjem slobodnih atoma C i N, postiže se valjanjem. Ovaj postupak se naziva: dresiranje. Međutim pri dresiranju se primenjuje stepen deformacije, koje je obično manji od Lüdersovog izduženja (0,5 do 1,5%), tako da se postupak ne zasniva na potpunom uklanjanju izražene granice popuštanja (za njeno postupno uklanjanje potrebno je primeniti stepen deformacije, koji je veći od Lüdersovog izduženja), već na stvaranju velikog broja veoma finih Lüdersovih traka, koje pokrivaju celu površinu lima. Kada se dresirani lim oblikuje u presama, dobija se zadovoljavajući izgled površine. Međutim, ako se dresirani lim oblikuje posle stajanja

4-6 nedelja na sobnoj temperaturi (za neumirene čelike) i do 6 meseci (za čelike umirene aluminijumom), izražena granica popustanja se ponovo javlja, jer su atomi C i N dobro pokretni na sobnoj temperaturi, te se relativno brzo ponovo okupljaju oko dislokacija, obrazujući atmosfere oko njih. Fenomen uklanjanja izražene granice popustanja stvaranjem pokretnih dislokacija - dresiranjem i njena ponovna pojava se naziva: deformaciono starenje.

Uticaj veličine zrna i termičke obrade na deformaciono starenje je uzajamno povezan i može se ostvariti posredstvom promena: a) sadržaja primesnih atoma, koji izazivaju starenje u čvrstom stanju; b) veličine i rasporeda karbida i nitrida u matičnoj osnovi i njihove stabilnosti; c) veličine zrna feritne osnove.

Za kontrolu deformacionog starenja, u suštini se primenjuju dva vida termičke obrade [1,3]: u alfa oblasti bez prekrystalizacije i sa zagrevanjem iznad kritične temperature, uz prekrystalizaciju. U kontekstu navedenog, u Željezari se pažljivom (koliko je to moguće) kontrolom: sadržaja C i N u čeliku i parametara termomehaničke obrade (temperatura valjanja i namotavanja, uslovi žarenja i dresiranja), došlo do vrlo korisnih iskustvenih podataka, sa stanovišta kontrole deformacionog starenja i dobre sposobnosti oblikovanja limova, u završnoj fazi njegove izrade. Naime, u proizvodnoj praksi Željezare je ustanovljeno da će se lim dobro oblikovati i imati dobra svojstva, ukoliko je: stepen redukcije pri dresiranju između 0,6 i 1%, a odnos dužine zrna prema širini, što bliži odnosu 2:1 [4, 9].

Osnovne strukturne karakteristike MLČ su mali udeo perlita zbog niskog sadržaja C i sitno feritno zrno. Gubitak čvrstoće, zbog smanjenja sadržaja ugljenika, se nadoknađuje termičkim taloženjem disperznih karbonitrida mikrolegiranih elemenata i rafinacijom zrna, pri čemu su zastupljeni mehanizmi: rafinacionog, precipitacionog i deformacionog ojačavanja. Visoka čvrstoća i dobra otpornost prema krtom lomu može se dobiti, kod kontrolisano valjanih čelika, finom disperzijom nitrida Ti, ili karbida Nb, kombinovanim delovanjem:

- rafinacije veličine zrna čelika, usled sposobnosti izdvojenih čestica da retardiraju rekristalizaciju austenita,
- precipitacije karbonitrida i
- povećanje gustine dislokacija (što se postiže snižavanjem temperature austenitne transformacije).

Sa povećanjem volumena precipitirane frakcije i smanjenjem njene veličine navedeni efekti se uvećavaju [1, 2].

Rafinacija zrna je posledica kombinovanog uticaja: a) specifičnog delovanja mikrolegirajućih elemenata na proces rekristalizacije u toku tople deformacije i b) kontrolisanog valjanja, koje se odlikuje velikim stepenom redukcije na niskim temperaturama. Ovakav termomehanički (TM) režim toplog valjanja obezbeđuje optimalnu rafinaciju zrna, čime se istovremeno poboljšava i čvrstoća i žilavost [1, 7, 9].

Taložno ojačavanje čelika finim česticama mikrolegirajućih elemenata (MLČ) može se - izborom odgovarajućih tehnoloških parametara i projektovanjem odgovarajućeg hemijskog sastava - ostvariti kako u čvrstom rastvoru austenita, tako i u čvrstom rastvoru ferita.

Taložno ojačavanje u čvrstom γ - rastvoru karbonitridima MLE vrši se za vreme zagrevanja i valjanja slabova, dakle u deformisanom i, još uvek, nerekrystalisanom austenitu, izdvajanjem finih disperzoida, kako po granicama zrna i subzrna (što retardira rekristalizaciju), tako i unutar zrna (što sprečava njihov rast); naime, do rasta zrna može doći samo ukoliko je prethodno došlo do rekristalizacije.

Temperatura taloženja karbonitrida u austenitu zavisi od vrste MLE-a i njihove koncentracije. Pri istim koncentracijama, najpre talože karbonitridi niobijuma (zbog slabe rastvorljivosti Nb u austenitu), zatim titana i tek onda vanadijuma.

Taložno ojačavanje u čvrstom rastvoru ferita može se ostvariti ako se određena količina MLE zadrži u čvrstom rastvoru (ubrzanim hlađenjem kroz γ/α - transformacionu oblast, tj. između 800 – 500 °C), a zatim se - njihovim taloženjem u α - fazi - precipitaciono ojača ferit.

Inherentne karakteristike MLE su sledeće [1, 3, 9]:

- vrlo nizak sadržaj (od 10^{-3} do 10^{-1} %),

- interakcija sa C, N i S,
 - precipitacija sekundarnih faza u osnovi,
 - jak uticaj na strukturu, a time i na svojstva,
 - kontrola reakcije rastvaranja i precipitacije kroz procesne parametre.
- Najvažniji strukturni parametri, koji mogu biti kontrolisani pomoću MLE, su:
- oblik i veličina zrna,
 - veličina precipitata,
 - feritna struktura (ferit, beinit, martenzit),
 - nemetalni uključci.

Za razliku od konvencionalnih legirajućih elemenata, koji utiču na dobijanje željenih specifičnih svojstava

- promenom hemijskog sastava osnove (željeza), korišćenjem MLE (Ti, Nb, V, Zr i B) pozitivna promena svojstava se postiže: ili vezivanjem štetnih elemenata u tragovima, promenom sastava sekundarnih faza, ili formiranjem sekundarnih faza [1, 2, 3].

ANALIZA I DISKUSIJA REZULTATA

Na osnovu obrađenih podataka može se konstatovati da je za dobijanje kvalitetnih niskougljeničnih čelika za »karoserijski i beli lim « neophodno kontinuirano stručno vođenje tehnologije njegove izrade i prerade. U fazi izrade treba težiti da se dobije čelik sa što nižim sadržajem ugljenika i azota (doradom rastopa i legiranjem), kako bi se obezbedio - u narednim fazama njegove prerade - što veći otpor prema deformacionom starenju, čime se uklanja ili svodi na minimum mogućnost pojave vizuelno uočljivih grešaka, kao što su: Lüdersove trake i »coil breaks«.

Dizajniranjem hemijskog sastava MLČ i izborom odgovarajuće kombinacije mikrolegirajućih elemenata, kao što su Ti, Nb i V, kao i izborom adekvatne termomehaničke obrade (kontrolisano valjanje) - mogu se postići ne samo bolja svojstva, nego i njihova bolja kombinacija (visoka žilavost na niskim temperaturama, dobra sposobnost za hladno oblikovanje, visoka čvrstoća i dobra zavarljivost) [5, 9]. S druge strane, rafinirajući i ojačavajući uticaj Ti, Nb i V u mikro količinama [4, 9] omogućio je proizvodnju hladno i toplo valjanih čeličnih traka sa većom vrednošću granice tečenja, uz manju potrošnju osnovnih legirajućih elemenata, tj. uz manje proizvodne troškove.

Titan u kontrolisano valjanim mikrolegiranim čelicima primarno rafiniše zрно sprečavajući rast austenitnog zrna pri toplom valjanju.

Optimalan sadržaj Ti, koji obezbeđuje stvaranje disperznih čestica (~10nm) TiN, koje uspešno blokiraju granice austenitnih zrna, je do 0,02% [4, 5], čak i kada su završene temperature valjanja visoke (900 do 1000 °C).

Međutim, pri sadržaju Ti, koji je manji od 0,02%, sav Ti se veže azotom, te nema Ti, koji bi mogao da stvara karbide. Naime, u Ti-čelicima, samo je TiC (ne i TiN) sposoban da izazove ojačavanje taloženjem. Zato je neophodno – da bi se obezbedio dovoljno visok nivo čvrstoće na bazi ferito-perlitne strukture – pored Ti, u količini od 0,02 do 0,04 %, koristiti i Nb+V. Legiranjem čelika Ti+V+Nb, u mikro količinama, postiže se vrlo efikasna kontrola rasta zrna, kako između provlaka, tako i posle završnog valjanja (kontrolisano valjanje), pri čemu se kompleksni karbonitridi talože u deformisanom austenitu po granicama zrna (čime se koči rekristalizacija) i unutar zrna (čime se sprečava njihov rast) [4, 9].

Prema tome, izborom odgovarajućeg hemijskog sastava, temperature valjanja i stepena sažimanja može se postići da se:

- potrebna količina MLE izdvoji u obliku sitnih disperzoida, koji inhibiraju rast γ -zrna za vreme zagrevanja blokova i valjanja slabova,
- određena količina MLE zadrži u čvrstom rastvoru, ubrzanim hlađenjem kroz γ/α transformacionu oblast (800 do 500 °C), a zatim da se, njihovim taloženjem u α -fazi, precipitaciono ojača ferit.

ZAKLJUČAK

Na osnovu postavljenog cilja rada, kao i izvršene analize i diskusije može se zaključiti da je fenomen starenja niskougljeničnih čelika vrlo kompleksan i, jos uvek, nedovoljno izučen. Koliko je složen, pokazuje i ovaj rad. Naime, čak i u asortimanu proizvodnje čeličnih limova Željezare, efekat pojave starenja nije jednoznačan.

Kod klasičnih niskougljeničnih čelika, namenjenih za izradu karoserijskog i belog lima (nižeg kvaliteta), starenje je nepoželjna pojava. Međutim, kod čelika za izradu belog lima višeg kvaliteta, starenje nije potpuno nepoželjna pojava, pod uslovom da se proces drži pod kontrolom (uvođenjem faze »overaginga« u kontinuirani ciklus žarenja). Kod kontrolisano valjanih MLČ titanom, vanadijumom i niobijumom taložno ojačavanje austenita i ferita disperznim česticama karbida i nitrida je pozitivan fenomen, koji se u praksi konstruktivno koristi.

REFERENCE

- [1] B. K. Babič, Deformacionnoe starenie stali, metalurgija, Moskva, 1972, 123-132.
- [2] Đ. Drobnjak, Fizička metalurgija, TMF, Beograd, 1986, 7, 235-239.
- [3] R. V. K. Honeycombe, Fundamental aspects of Precipitation in Microalloyed Steels, Proc. Of. An Inter. Conf. On HSLA Steels, China, 1985, 243-248.
- [4] S. Stojadinović, N. Bajić, N. Krašnik, Uticaj hemijskog sastava, strukture i temperature na osobine niskougljeničnih čelika pri deformacionom starenju, VI Naučno stručni simpozijum, BIH, Zenica, 2006, 177-182.
- [5] R. Ćurčić, Studija opravdanosti proizvodnje hladnovaljanih mikrolegiranih čelika, Sartid, smederevo, 1990, 67-77.
- [6] S. Stojadinović, Issledovanie vlijanija termomehničeskoi obrabotki na uprocnenie splavov AlMgSiCu, FMM, **56** (1983) 2, 358-360.
- [7] B. Mišković, Contribution in investigation of influens of TMP of Hot Rolling on Mechanical Properties of Micro Alloyed Steels, 4-th Internationale Steel Rolling Conferenc, 1987, 2, F16.1.
- [8] L. S. Vasilev, I. L. Lomaev, I. P. Flusukov, On the Analysis of the Mechanisms of the Strai – Indused Dissolution of Phases in Metals, FMM, **82** (2006) 2, 186-197.
- [9] S. Stojadinović, N. Bajić, J. Pekez, Deformaciono starenje niskougljeničnih čelika iz proizvodnog asortimana Sartid-a, Tehnika, RGM, **57** (2006) 2, 13-18.



THE INFLUENCE OF STEEL SURFACE MODIFICATION BY ZN-MN ALLOY ON THE PROTECTIVE PROPERTIES OF EPOXY COATING

UTICAJ MODIFIKACIJE ČELIKA ZN-MN LEGUROM NA ZAŠTITNA SVOJSTVA EPOKSIDNE PREVLAKE

M.M.Bučko¹, J.B.Bajat¹, V.B.Mišković-Stanković¹, M.Tomić², M.Pavlović³

¹Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O.Box 3503, Belgrade, Serbia

²Faculty of Technology Zvornik, University of Eastern Sarajevo

³Institute of Electrochemistry ICTM, Belgrade, Serbia

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija

²Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Karakaj bb, Republika Srpska

³Univerzitet u Beogradu, IHTM – Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, Beograd, Srbija

mihaelbucko@yahoo.com

Abstract

The corrosion behaviour of epoxy coatings deposited on steel surface electrochemically modified by Zn-Mn alloy was investigated. The Zn-Mn alloy, containing 5.5 mol % Mn, was deposited on a steel panel from a chloride solution at $j = 8 \text{ A dm}^{-2}$ and $t = 25^\circ \text{C}$. Epoxy coatings were formed during cathodic electrodeposition of an epoxy resin on steel and steel surface previously modified by Zn-Mn alloy. The influence of deposition time and deposition potential on the thickness and corrosion stability of protective system based on epoxy coating was investigated.

From the results obtained the influence of steel surface modification on various properties of epoxy coatings was shown and it can be concluded that Zn-Mn alloy, as a sublayer, has significant impact on deposition process and properties of epoxy coating.

Key words: Steel, Zn-Mn coating, Epoxy coating, Corrosion

Izvod

Ispitivana je koroziorna stabilnost epoksidnih prevlaka na čeliku modifikovanom elektrohemijski taloženim prevlakama Zn-Mn legure. Legura Zn-Mn sa 5.5 mol % Mn je taložena na čeliku iz hloridnog rastvora, $j = 8 \text{ A dm}^{-2}$ i na $t = 25^\circ \text{C}$. Epoksidne prevlake su kataforetski taložene iz epoksidne emulzije na čeliku i čeliku modifikovanom Zn-Mn legurom. Ispitivan je uticaj vremena taloženja i napona taloženja epoksidne prevlake na debljinu i koroziону stabilnost zaštitnih sistema na bazi epoksidne prevlake.

Na osnovu dobijenih rezultata pokazan je uticaj modifikacije površine čelika na različita svojstva epoksidne prevlake i može se zaključiti da prevlaka Zn-Mn legure vrši značajan uticaj na proces taloženja i elektrohemijske osobine epoksidne prevlake.

Ključne riječi: čelik, Zn-Mn legura, epoksidna prevlaka, korozija

1. UVOD

Zaštita metala organskim prevlakama je složen proces koji zavisi od osobina same prevlake (hemijska i mehanička svojstva, adhezija, termička stabilnost, sorpcione karakteristike, propustljivost za vodu, kiseonik i jone), od karakteristika površine supstrata na koji se prevlaka nanosi i njene modifikacije i od osobina granice faza metal-organska prevlaka [1]. Kako su u tehnologiji zaštite čelika od korozije već poznati postupci modifikacije površine zaštitnog supstrata fosfatiranjem i pocinkovanjem, od interesa je dobijanje novih zaštitnih slojeva na čeliku i ispitivanje njihovog uticaja na zaštitna svojstva epoksidne kataforetske prevlake.

Svojstva cinka, kao široko korišćene prevlake na čeliku, mogu se znatno poboljšati njegovim legiranjem [2]. Sve legure na bazi cinka imaju ulogu takozvanih žrtvujućih elektroda, odnosno, one korodiraju štiteći na taj način čelik od korozije. Elementi koji se najčešće koriste za legiranje cinka su elementi grupe gvožđa: nikal, kobalt i gvožđe [3]. Legiranjem se dobijaju prevlake znatno boljih mehaničkih, fizičkih i elektrohemijskih svojstava a koroziona stabilnost legura zavisi od sastava rastvora za taloženje i parametara taloženja.

Istraživanja u protekle dve decenije su pokazala da galvanske prevlake Zn sa dodatkom 20-30% Mn mogu pružiti, u određenim agresivnim sredinama, bolju korozionu zaštitu čeliku od prevlaka čistog Zn i njegovih legura sa Ni, Co ili Fe [4]. Pošto je Mn elektronegativniji metal od Zn, koroziona stabilnost Zn-Mn legura u sredini, koja na primer sadrži hloridne ili sulfatne jone, ne može da se objasni na osnovu termodinamike rastvaranja legure, već se objašnjava pojavom pasivirajućeg sloja na njenoj površini [5]. Prevlake Zn-Mn legura sa sadržajem Mn do 10% imaju odlične mehaničke osobine, koje su značajne u automobilske industriji. Navedene legure nisu sklone pasivaciji u tolikoj meri kao legure sa više od 20% Mn, ali njihova koroziona stabilnost može biti znatno veća od prevlaka čistog Zn [6].

Uprkos odličnim zaštitnim svojstvima prevlaka Zn-Mn legura, u literaturi nema zabeleženih ispitivanja kataforetskog taloženja epoksidne prevlake na sistemu čelik/Zn-Mn legura. Zato je cilj ovog rada modifikacija površine čeličnog supstrata elektrohemijskim taloženjem Zn-Mn legure pre nanošenja organske prevlake, da bi se dobili zaštitni sistemi sa povećanom korozionom stabilnošću.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Legura Zn-Mn je taložena galvanostatski, gustinom struje od 80 mA cm^{-2} , iz rastvora sledećeg sastava: $240 \text{ g dm}^{-3} \text{ KCl}$, $26 \text{ g dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$, $62 \text{ g dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$ i $150 \text{ g dm}^{-3} \text{ MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pH vrednost rastvora 5.0), na temperaturi od 25°C . Debljina Zn-Mn prevlaka je bila $10 \pm 0.5 \text{ }\mu\text{m}$. Hemijski sastav Zn-Mn legure taložene pri ovim uslovima je 94.5 at% Zn i 5.5 at% Mn [7].

Čelične pločice površine $20 \times 20 \text{ mm}$ korišćene su kao radna elektroda. Pomoćna elektroda u procesu taloženja legure je bila od cinka visoke čistoće (99,9 %). Pre elektrohemijskog taloženja čelične pločice su glačane abrazivnim papirima No 360, 800, 1200 i 1600, odmašćivane u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu i nagrizane u HCl (1 : 1).

Za kataforetsko taloženje epoksidne prevlake na površini čelika modifikovanog Zn-Mn legurom, korišćena je emulzija epoksidne smole modifikovane aminom i izocijanatom u vodi. Koncentracija epoksidne smole u emulziji je bila 10 mas%, radna temperatura 26°C . Napon taloženja je menjan u opsegu između 50 i 300 V, a vreme taloženja je bilo u opsegu 0.5 do 3 minuta. Dobijena prevlaka nakon taloženja epoksidne emulzije je ispirana vodom i sušena na 180°C tokom 30 minuta [8]. Debljina prevlaka merena je uređajem Coating Thickness Measuring Instrument DUALSCOPE MPOR.

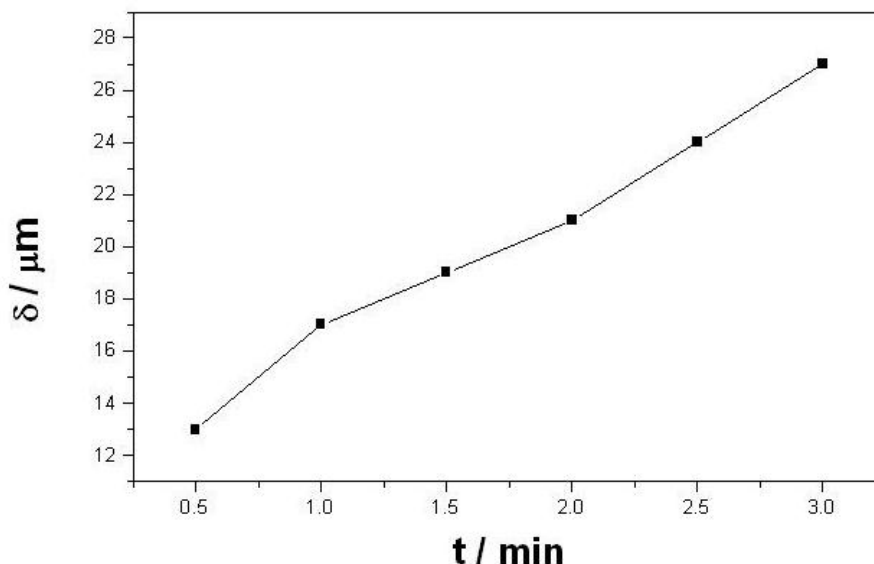
Elektrohemijske karakteristike epoksidnih prevlaka na čeliku modifikovanom Zn-Mn legurom su ispitivane metodom spektroskopije elektrohemijske impedanse (SEI) u rastvoru 3% NaCl na sobnoj temperaturi. Merenja su vršena u standardnoj elektrohemijskoj ćeliji. Radna elektroda (čelična pločica sa prevlakom) je bila smeštena u nosač tako da je samo površina elektrode od 1 cm^2 , kružnog oblika, bila izložena rastvoru. Pomoćna elektroda je bila platinska mrežica. Referentna elektroda je u svim eksperimentima bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Svi potencijali su izraženi u odnosu na ZKE. Ispitivanja metodom SEI su izvedena na potencijalu otvorenog kola u opsegu frekvencija od 300 kHz od 10 mHz korišćenjem amplitude naizmeničnog napona od 5 mV. Sistem za merenje impedanse sastojao se iz potenciostata ZRA Reference 600, Gamry Instruments. Eksperimentalni rezultati su analizirani pomoću EIS 300, računarskog programa za izračunavanje parametara ekvivalentnog električnog kola.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Debljina epoksidne prevlake

Zaštitna svojstva prevlake dobijene kataforetskim taloženjem zavise od debljine prevlake, a debljina zavisi od uslova taloženja. Nezavisno od vrste supstrata, debljina kataforetske prevlake po pravilu raste sa porastom vremena taloženja i napona pri kome se taloženje izvodi [9]. U ovom radu cilj je bio da se ispita zavisnost debljine epoksidnih prevlaka od napona i vremena taloženja, odnosno da se odrede vrednosti navedenih parametara pri kojima se dobija prevlaka debljine 20 – 25 μm , pošto se ova debljina pokazala kao optimalna pri nanošenju epoksidne prevlake na čelik modifikovan legurama Zn sa Ni, Co i Fe [10].

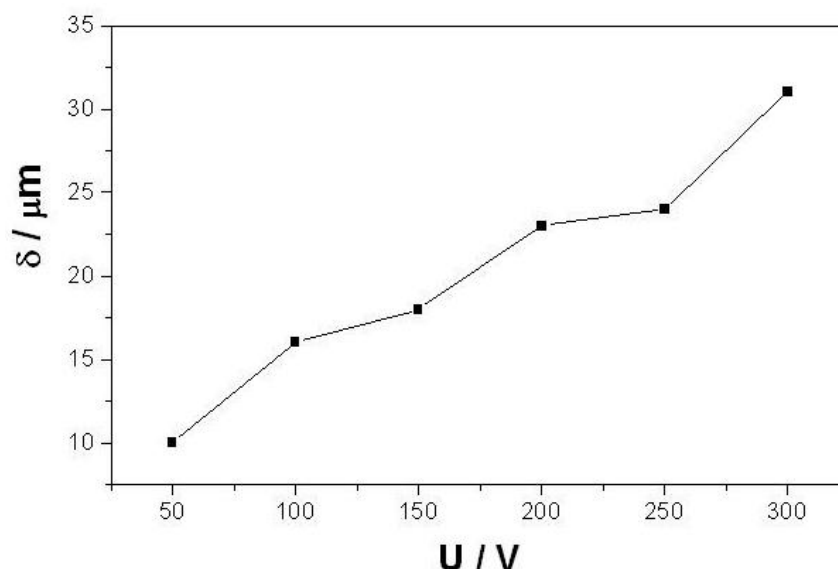
Da bi se ispitala promena debljine prevlake sa vremenom taloženja, prevlake su taložene pri konstantnom naponu od 250 V, dok se vreme taloženja menjalo od 0.5 do 3 minuta. Rezultati merenja debljine su prikazani na Sl. 1.



Slika 1. Zavisnost debljine epoksidne prevlake od vremena taloženja, pri konstantnom naponu od 250 V.

Sa Sl. 1 se može primetiti da je nagib $\delta - t$ približno konstantan za celokupan ispitivani opseg vremena taloženja, odnosno da je porast debljine prevlake sa vremenom taloženja linearan. Opseg vremena pri kome se taloži prevlaka optimalne debljine, od 21 - 24 μm , je između 2 i 2.5 minuta.

Da bi se ispitala promena debljine prevlake sa naponom taloženja, prevlake su taložene pri konstantnom vremenu od 2.5 minuta, dok se napon taloženja menjao od 50 do 300 V. Rezultati merenja debljine su prikazani na Sl. 2.



Slika 2. Zavisnost debljine epoksidne prevlake od napona taloženja, pri konstantnom vremenu taloženja od 2.5 minuta.

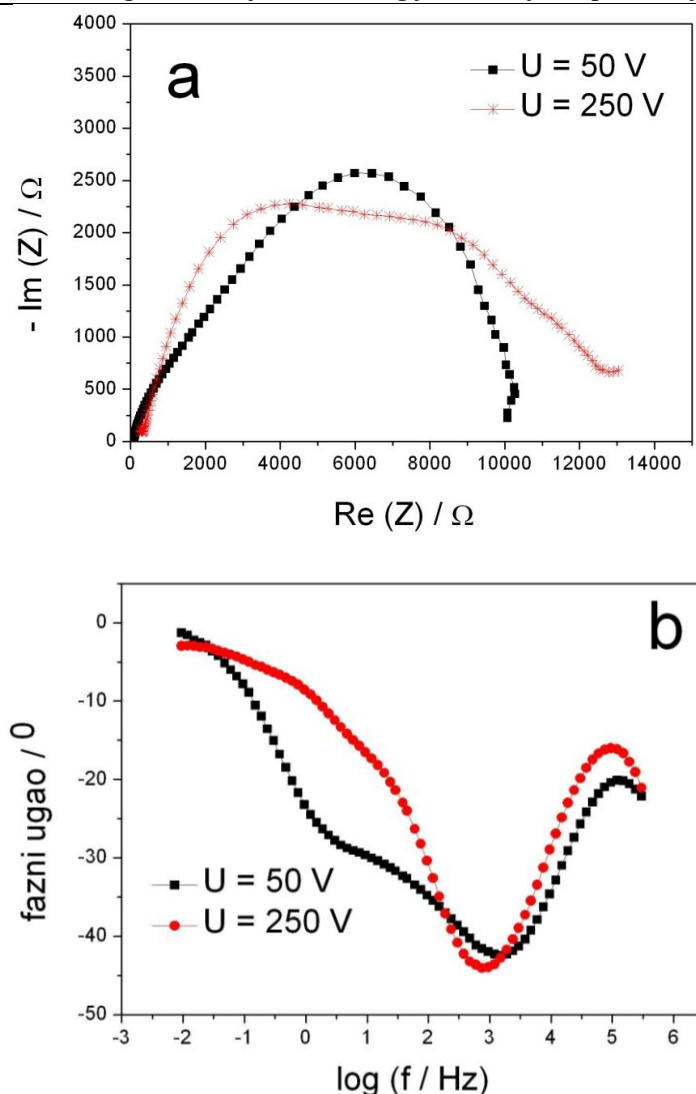
Optimalan napon za taloženje prevlaka debljine između 20 i 25 μm je u opsegu 200 – 250 V. Može se sa Sl. 2 primetiti da je u datom opsegu napona, mali prirast debljine prevlake. Međutim, sa daljim porastom napona do 300 V, debljina prevlake se značajno povećava na 31 μm.

Ranija istraživanja kataforetskog taloženja epoksidne prevlake na supstrate kao što su čelik i čelik modifikovan sa legurama Zn i elemenata trijade gvožđa, pokazala su da su granični parametri za taloženje prevlake, napon od 300 V i vreme od 3 minuta [9,10,11]. Dalje povećanje vremena taloženja, ili napona, ne dovodi do značajnog povećanja debljine prevlake, i stoga se smanjuje ekonomska isplativost procesa taloženja. Treba istaći da u ovom radu, pri navedenim parametrima taloženja nije došlo do sporijeg rasta debljine prevlake, što znači da je proces taloženja isplativ i pri dužem vremenu, odnosno većem naponu taloženja. Navedena razlika u rezultatima može biti posledica razlike u supstratu, pošto se u svakom ispitivanju koristila emulzija istog sastava, odnosno komercijalni proizvod pod nazivom "Catolac 543.052, PPG".

3.2. Elektrohemijske karakteristike epoksidnih prevlaka

Koroziona stabilnost epoksidnih prevlaka različite debljine, taloženih na supstratu čelik/Zn-Mn legura, ispitivana je metodom SEI. Na Sl. 3a i 3b prikazani su impedansni dijagrami u kompleksnoj i Bodeovoj ravni, posle 40h delovanja korozionog agensa.

Osnovna uloga SEI u karakterisanju zaštitnih organskih prevlaka je da obezbedi informacije o osobinama zaštitnog sistema, kao što su prisustvo defekata, adhezija, barijerna ili žrtvujuća svojstva prevlake, kao i mogućnost određivanja početka i praćenja procesa korozije. Poznavanje ovih parametara je vrlo korisno u proceni i predviđanju stabilnosti zaštitnih sistema na bazi organskih prevlaka [12].



Sl. 3. Impedansni dijagrami u kompleksnoj ravni (a) i Bodeovi dijagrami (b) za epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Mn legurom, taloženoj različitim naponom tokom 2.5 minuta, posle 40h delovanja 3% NaCl.

Debljina prevlaka taloženih naponima od 50 i 250 V, razlikuje se za 14 μm . Parametri dobijeni fitovanjem impedansnih dijagrama prikazanim na Sl.3 pokazuju da razlika u debljini epoksidnih prevlaka utiče tako da u početnom periodu, prevlaka taložena naponom od 250 V pruža znatno bolju zaštitu supstrata od korozije. Naime, na osnovu Sl. 3 može se videti da je posle 40h delovanja korozionog agensa, otpor elektrolita u porama deblje prevlake za oko 4500 $\Omega \text{ cm}^2$ veći u odnosu na tanju prevlaku.

Izračunate vrednosti relativne permitivnosti za obe ispitivane debljine epoksidne prevlake bile su približne. Ove vrednosti se mogu uporediti sa relativnom permitivnošću epoksidnih prevlaka taloženih na drugim supstratima. Ako se za poređenje uzme epoksidna prevlaka na Zn-Ni leguri [10], zapaža se da je relativna permitivnost epoksidnih prevlaka, posle jednakog vremena delovanja rastvora NaCl, 10 puta niža kada je supstrat Zn-Mn legura u poređenju sa Zn-Ni legurom. To ukazuje da je u početnom vremenu delovanja korozionog agensa, epoksidna prevlaka manje porozna na Zn-Mn leguri u odnosu na Zn-Ni leguru.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazani su rezultati početnih ispitivanja kataforetskog taloženja epoksidne prevlake na sistemu čelik/Zn-Mn legura. Pokazano je da debljina organske prevlake raste približno linearno sa porastom vremena taloženja, a porast debljine je jasno vidljiv i sa porastom napona taloženja. Metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije ispitana je koroziona stabilnost dve epoksidne prevlake različitih debljina, u početnom periodu delovanja korozionog agensa. Sa porastom debljine prevlake, višestruko se poboljšava stabilnost prevlake. Relativna permitivnost epoksidne prevlake je u početnom periodu višestruko niža na Zn-Mn leguri kao supstratu, u poređenju sa Zn-Ni legurom, što ukazuje na znatan uticaj supstrata na stvaranje pora u organskoj prevlaci tokom taloženja.

5. LITERATURA

1. Bajat J., Mišković-Stanković V., Maksimović M., Uticaj elektrohemijski taloženih legura cinka na čeliku na zaštitna svojstva epoksidne kataforetske prevlake, *Zaštita materijala*, 46 (2005) 11-22.
2. Fratesi R., Lunazzi G., Roventi G., u: Fedrizzi L., Bonora P. L. (Eds.), *Organic and Inorganic Coatings for Corrosion Prevention*, EFC Publication No. 20, The Institute of Materials, London, 1997, p. 130.
3. Bajat J.B., Mišković-Stanković V.B., Maksimović M.D., Dražić D.M., Zec S., Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 4101-4112.
4. Boshkov N., Galvanic Zn-Mn alloys: electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability, *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003) 217-226.
5. Ortiz Z.I., Díaz-Arista P., Meas Y., Ortega-Borges R., Trejo G., Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2703-2715.
6. Bozzini B., Accardi V., Cavallotti P.L., Pavan F., Electrodeposition and plastic behavior of low-manganese zinc-manganese alloy coatings for automotive applications, *Met. Finish.* 97 (1999) 33-42.
7. Bučko M., Nešić A., Perić-Grujić A., Lačnjevac U., Bajat J., The influence of electrodeposition parameters on composition and appearance of Zn-Mn alloys obtained from chloride bath, *Second Regional Symposium on Electrochemistry : South-East Europe, Sava Center, Belgrade, Serbia*, June 6 to 10, 2010.
8. Bajat J., Mišković-Stanković V., Kačarević-Popović Z., Zaštitna svojstva epoksidnih kataforetskih prevlaka na čeliku elektrohemijski modifikovanom Zn-Fe legurama, *Hem. Ind.*, 58 (10), 2004, 450-456.
9. Mišković-Stanković V.B., *Organske zaštitne prevlake*, Savez inženjera i tehničara za ZM Srbije, Beograd, 2001.
10. Bajat J., Mišković-Stanković V., Maksimović M., Zec S., Electrodeposition and characterization of Zn-Ni alloys as sublayers for epoxy coating deposition, *J. Appl. Electrochem.*, 31, 2001, 355-361.
11. Bajat J., Mišković-Stanković V., Kačarević-Popović Z., Electrochemical and sorption characteristics and thermal stability of epoxy coatings electrodeposited on steel modified by Zn-Co alloy, *Prog. Org. Coat.*, 45 (2002) 379-387.
12. Armstrong R.M., Wright D., Polymer protective coatings-the distinction between coating porosity and the wetted metal area *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1799-1801.



INFLUENCE OF MINERAL ADDITIVES TO THE PROPERTIES OF CONCRETE

УТИЦАЈ МИНЕРАЛНИХ ДОДАТАКА НА СВОЈСТВА БЕТОНА

Professor dr Dragica Jevtić, B.Sc.M.Sc.Ph.D.¹, MSc Gordana Broćeta,²
проф. др Драгица Јевтић, дипл. инж. техн.¹, мр Гордана Броћета, дипл. инж. грађ.²

¹Faculty of Civil Engineering, University of Belgrade

²Faculty of Architectural and Civil Engineering, University of Banjaluka

¹Грађевински факултет, Универзитет у Београду

²Архитектонско-грађевински факултет, Универзитет у Бањалуци
dragica@imk.grf.bg.ac.rs; gbroceta@yahoo.com

Abstract

New concrete technologies require application of various types of mineral additives in its composition. Their presence affects primarily the improvement of concrete properties in fresh state - to improve the flowability of concrete, increase and maintain cohesion and resistance to segregation and etc, but also the characteristics of the hardened state, especially in terms of increasing the durability.

This paper presents a classification of mineral additives, their properties are described, advantages of the use and possible negative consequences in the case of inadequate use.

Key words: mineral filler, pigments, fly ash, silica fume, granulated blast furnace slag, metakaolin

Извод

Нове технологије бетона захтијевају све већу примјену разних типова минералних додатака у свом саставу. Њихово присуство утиче првенствено на побољшање карактеристика бетона у свјежем стању - побољшање покретљивости бетонске масе, повећање и одржавање кохезије и отпорности према сегрегацији и др., али и на карактеристике у очврслом стању, нарочито у погледу повећања трајности.

У раду је приказана класификација минералних додатака, описана су њихова својства, предности примјене и могуће негативне посљедице у случају неадекватне примјене.

Кључне ријечи: минерални филер, пигменти, летећи пепео, силикатна прашина, гранулисана згура високих пећи, метакаолин

1. УВОД

Због све већих захтјева у погледу карактеристика бетона у свјежем стању, већа је и примјена минералних додатака у циљу повећања и одржавања кохезије и отпорности према сегрегацији. Њихово присуство утиче на регулацију садржаја цемента, па тиме и на смањење топлоте хидратације и термичког скупљања. Такође, адекватном примјеном може се значајно утицати на микроструктуру бетона, као и прелазну (транзитну) зону између агрегата и цементног камена, која је посебно важна са гледишта трајности бетона [13].

У табели 1. приказане су врсте минералних додатака, класификованих према њиховој способности реаговања са водом.

Табела 1. Класификација минералних додатака

ТИП I	Инертни или полуинертни	минерални филер (кречњак, доломит...) у складу са EN 12620 пигменти у складу са EN 12878
ТИП II	Пуцолански	летећи (електрофилтерски) пепео у складу са EN 450 силикатна прашина у складу са EN 13263
	Латентно хидраулични	гранулисана згура високих пећи

Минерални додаци, осим оних који су у саставу цемента, у складу са EN 197-1, могу да не буду тако добро контролисани у погледу састава и величине зрна, као друге компоненте бетона, па повећање мониторинга њихове испоруке може бити неопходно [8].

2. МИНЕРАЛНИ ДОДАЦИ ТИПА I

2.1. Минерални филер (*Mineral Filler*)

Минерални филер, у складу са EN 12620: 2000, добија се мљевањем каменог материјала у врло fine честице, зрна мањег од 0,125 mm, односно мањег од 0,063 mm. С обзиром да се ради о врло скупом процесу производње, који је утолико скупљи уколико је материјал који се меље тврђи, као сировина користе се стијене мање тврдоће, као што су на примјер: кречњаци, доломити или неке дјелимично распаднуте магматске стијене [4].

Према стандарду EN 933-10, који се односи на испитивање гранулометријских својстава агрегата - оцјена финих честица, потребно је да буду задовољени услови у погледу гранулације финих честица приказани у табели 2. [7].

Гранулометријски састав, облик зрна као и моћ апсорпције воде честица минералног филера могу утицати на потребну количину воде у смјеси, што их чини погодним за примјену при производњи бетона. Најчешће се примјењују минерални филери на бази калцијум карбоната, којима је могуће обезбједити добре реолошке карактеристике бетона, као и побољшање изгледа завршне површине. Најбоље резултате даје фракција чија су зрна мања од 0,125 mm, при чему је пожељно да више од 70% зрна прође кроз сито 0,063 mm. Ови минерални филери се најчешће примјењују у бетонима за израду префабрикованих конструктивних елемената, јер им дају лијеп изглед и бјелину [5], [8].

Табела 2. Услови гранулације за фине честице у складу са EN 933-10 [7]

Величина отвора сита d mm	Проценат пролаза на масу Y_i	
	Укупан опсег за појединачне резултате	Максималан опсег који декларише произвођач
	%	%
2	100	-
0,125	85-100	10
0,063	70-100	10

Према истраживању утицаја количине мљевеног кречњака, чије су све честице мање од 0,09 mm, на својства самозбијајућег бетона, обављеном на Факултету техничких наука, Универзитета у Новом Саду, закључено је да се примјеном овог минералног додатка добијају бетони боље покретљивости (са већим пречником разливања слијегањем), међутим, са повећањем односа количине кречњачког брашна и цемента у мјешавини повећава се и опасност од могуће појаве сегрегације [11]. Истраживања су такође показала да се примјеном овог додатка утиче на повећање водонепропустљивости бетона [12].

Минерални додаток мљевеног кречњака примјењује се и као један од састојака за добијање портланд-композитног цемента и портланд цемента са додатком кречњака.

2.2. Пигменти (*Pigments*)

Пигменти у складу са EN 12878 примјењују се за бојење бетона, при чему се додају у количини од 0,5 до 5 % масе цемента. С обзиром да утичу на карактеристике бетона у свјежем стању, неопходно је извршити претходне пробе.

Генерално, пигменти се боље диспергују у бетонима течније конзистенције, односно што је већа флуидност бетона у свјежем стању то се постиже бољи ефекат пигмента и уједначенија боја унутар једног, као и између мјешунга. Када се бетони пројектују са извјесном количином неког од других минералних додатака, постоји могућност да се због већег удјела пасте у таквом бетону појави потреба за већом дозжом пигмента, како би се постигла захтијевана нијанса боје [8].

3. МИНЕРАЛНИ ДОДАЦИ ТИПА II

3.1. Летећи пепео (*Fly Ash*)

Летећи (електрофилтерски) пепео је минерални додаток типа пуцолана, у складу са EN 450, који представља нуспроизвод, односно остатак добијен при сагорјевању угља у котловима термоелектрана, који се, ношен гасовима сагорјевања, издваја на уређајима за отпрашивање (филтерима). Зато што се отпрашује на електроотпрашивачима назива се и електрофилтерским пепелом.

Ови материјали настају у зонама високих температура (изнад 1000°C) на којима долази до омекшавања или чак топљења несагорјелих минералних честица, које затим долазе у зону значајно ниже температуре (на око 250°C). Услијед оваквог термичког третирања (наглог хлађења) летећи пепели добијају стакласту структуру, при чему се због површинских напона формирају најчешће сферног облика или у форми честица издуженог, заобљеног или потпуно неправилног облика, мрко-црне боје, чије се димензије крећу у границама од

3 до 200 μm . Основну минералну творевину представљају стакласте материје и мулит ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) уз мање учешће кварца, хематита, магнетита, гетита, калцита, вистита, анхидрита, перикласа, угљене супстанце.

Основна карактеристика летећих пепела по којој се издвајају од осталих грађевинских материјала је њихова изузетно ниска запреминска маса, која у растреситом стању износи од 500 до 800 kg/m^3 . Специфичне масе крећу се у границама од 1700 до 3300 kg/m^3 , а специфичне површине по Блену од 2500 до 6000 cm^2/g .

Чињеница да једна материја по начину свог постанка припада групи летећих пепела не мора да значи да тај пепео аутоматски припада групи пуцоланских материјала, него он треба да има одговарајући хемијски и минерални састав [2], [4], [9].

Наведени цементи са додатком летећих пепела, а самим тим и бетони који их садрже, одликују се нешто споријим очвршћавањем, нижом топлотом хидратације и високом отпорношћу на дејство агресивних вода.

Прираст чврстоће бетона, који у себи садржи летећи пепео, не зависи само од количине, већ и од наведеног састава летећег пепела. Наиме, примјена летећег пепела са ниским садржајем калцијума (CaO), условљава да рана чврстоћа бетона буде нижа од чврстоће у контролном бетону без летећег пепела [3].

Табела 3. Хемијске и физичке карактеристике летећег пепела према EN 450-1: 2005 [10]

Параметар	Метода испитивања	Критеријум
ХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ		
Губитак жарењем	EN 196-2 ¹⁾	Категорија А: $\leq 5 \%$
		Категорија В: $\leq 2-7 \%$
		Категорија С: $\leq 4-9 \%$
Хлориди (Cl)	EN 196-2	$\leq 0,1 \%$
SO_3	EN 196-2	$\leq 3 \%$
Слободни CaO	EN 451-1	$\leq 2,5 \%$ ²⁾
Реактивни CaO	EN 197-1	$\leq 10 \%$
Реактивни SiO_2	EN 197-1	$\leq 25 \%$
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	EN 196-2	$\leq 70 \%$
Укупне алкалије ³⁾	EN 196-2	$\leq 5 \%$
MgO	EN 196-2	$\leq 4 \%$
Растворни P_2O_5	EN 451-1, додаток С	$\leq 100 \text{ mg/kg}$
ФИЗИЧКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ		
Финоћа млива (0,045 mm)	EN 451-2	Категорија N: $\leq 40 \%$
		Категорија S: $\leq 12 \%$
Индекс активности	EN 450-1/EN 196-1	$\geq 75 \%$, односно $\geq 85 \%$
Постојаност запремине	EN 450-1/EN 196-3	$\leq 10 \text{ mm}$
Густина	EN 196-6	$\text{max } \pm 200 \text{ kg/m}^3$ од декларисане вриједности
Почетак времена везивања	EN 450-1/EN 196-3	$\text{max } +200 \text{ min}$ у односу на испитану цементну пасту
Потреба за водом	EN 450-1, додаток В	$\leq 95 \%$ у односу на испитани цементни малтер
¹⁾ губитак жарењем одређује се у складу са EN 196-2 уз примјену модификација у тачки 5.2.1 EN 450-1		
²⁾ ако је садржај слободног CaO већи од 1%, летећи пепео се мора подвргнути испитивању постојаности запремине према EN 196-3		
³⁾ укупан садржај алкалија обрачунава се као садржај Na_2O (еквивалент).		

Летећи пепео се углавном састоји од алумосиликата. У табели 3. дате су хемијске и физичке карактеристике летећег пепела захтјеване стандардом EN 450-1:2005 [10].

Према истраживању на Грађевинско-архитектонском факултету Универзитета у Нишу о бетонима и малтерима справљеним са електрофилтерским пепелом ова компонента се показала ефикасна при изради водонепропусних бетона, затим при изради грађевинских префабриката, а такође се препоручује коришћење пепела као термоизолационог материјала [9].

Летећи пепео се показао као врло користан додаток самозбијајућих бетона, имајући у виду да утиче на повећање кохезије и смањење осјетљивости на промјене у садржају воде. Међутим, употреба веће количине летећег пепела може довести до значајног повећања кохезије што би проузроковало отпор течењу и самокомпактирању свјеже масе [8]. Бетони са додатком летећег пепела имају сивкасту боју, па у случајевима када се желе постићи свјетлије нијансе бетона, обично се као минерални додаток примјени и извјесна количина кречњачког филера [5].

Процентуално учешће летећег пепела, као минералног додатка у мјешавини, може се увећати у случајевима примјене чистог портланд цемента [9].

Претварањем летећег пепела из категорије индустријског отпада термоелектрана у категорију сировине за израду грађевинских материјала, под условом да се ради о пепелима одређеног хемијског и минералног састава, поред наведених предности које се добијају његовом примјеном, остварују се еколошки и економски бенифити. У наведеном смислу, неки од проблема који се рјешавају његовом примјеном могу се побројати у сљедећем:

- стварање индустријског отпатка, чије се годишње количине мјере у милионима тона,
- финансирање сталних трошкова транспорта од термоелектране до депоније,
- проблем пречишћавања воде потребне за транспорт летећег пепела,
- загађење околиша пепелима депонованим на основним депонијама отпада,
- финансирање земљаних радова и одводњавања за израду депонија великих површина,
- уништавање великих површина обрадиве земље и сл. [4], [9].

3.2. Силикатна прашина (*Silica Fume*)

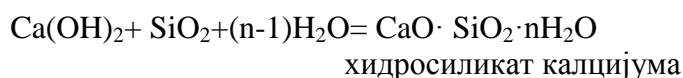
Силикатна прашина, у складу са EN 13263: 1998, је минерални додаток типа пуцолана који се састоји од врло финих честица аморфног силицијум диоксида (SiO_2) насталих као нуспроизвод у процесу претварања чистог кварца у метал силиција, у топионицама, при производњи силицијских и феросилицијских легура [5]. Специфичне масе крећу око 2200 kg/m^3 , а специфичне површине по Блену око $20000 \text{ m}^2/\text{kg}$, мјерено методом апсорпције азота [3].

Силикатна прашина се врло често и успјешно примјењује у производњи самозбијајућих бетона у циљу повећања кохезије и отпорности на сегрегацију, као и за смањење или потпуно елиминисање могућности издвајања воде на површини бетона [8].

С обзиром да су честице силикатне прашине 10 до 100 пута мање од величине честица цемента, оне у цементној пасту попуњавају просторе између честица цемента, повећавајући при том кохезивност пасте. Због велике специфичне површине, повећава се потреба за дозажом воде, што се компензира примјеном хемијских додатака типа

суперпластификатора, односно додатака високог степена редукције воде. Са друге стране, управо због велике специфичне површине честица, која треба да буде овлажена, код бетона у којима је примјењена, знатно је редукована количина воде која се издваја на површину бетона.

Поред поменутог физичког дејства, који се односи на тзв. "густо паковање", честице силикатне прашине имају и хемијско дејство у хидратисаном цементном камену. Наиме, ултра фине честице силицијум диоксида (SiO_2) хемијски реагују са калцијум-хидроксидом (Ca(OH)_2), што значи да се обавља и реакција пуцоланизације - везивање SiO_2 и Ca(OH)_2 у продукте сличне цементном гелу (хидросиликат калцијума). На овај начин повећава се количина продукта на којима се заснива чврстоћа цементног камена, а уједно се смањује количина калцијум-хидроксида, који би током евентуалне корозије бетона био испран и на тај начин утицао на повећање порозности цементног камена [6]. Дакле, када калцијум-хидроксид растворен у води (добијен при хидратацији цемента) ступа у реакцију са силицијум диоксидом добија се хидросиликат калцијума:



Услијед наведених дејстава, број пора већег реда величине, које су уобичајено присутне у бетону без силикатне прашине, се знатно смањује, па структура пора постаје уједначенија. Такође, смањује се и величина капиларних пора и условљава њихов дисконтинуитет, а тиме смањује пропустљивост на течности и гасове. Присуство силикатне прашине у бетону обезбјеђује повећање трајности у хемијски агресивним срединама, између осталог и због ниже пропусности, повећање отпорности на дјеловање мраза и соли, као и сузбијање штетног дејства алкално-силикатне реакције [6], [3].

Због наведене реакције пуцоланизације добијају се бетони већих чврстоћа при притиску и савијању, међутим уочен је спорији прираст чврстоће у ранијем добу, нарочито до 3 дана и већа чврстоћа коју достиже након 28 дана у односу на мјешавине без додатка силикатне прашине. Јавља се, такође, сталан пораст чврстоће у интервалу од 28 дана, до једне године старости, док има података о могућем паду чврстоће након дужег временског периода.

Експериментална испитивања су показала да се захваљујући укупним ефектима примјене силикатне прашине и суперпластификатора могу добити бетони са чврстоћама при притиску између 80 и 150 МПа, а са чврстоћама при савијању од 6 до 12 МПа [6].

Употребом превелике количине силикатне прашине може се проузроковати убрзано површинско очвршћавање и љуспање површине бетона. Такође, паузе у испоруци могу довести до појаве негативних хладних мостова или дефеката на површини бетона и отежане обраде завршне површине [8].

3.3. Гранулисана згура високих пећи (*Ground Granulated Blast Furnace Slag – GGBS*)

Гранулисана згура је нуспроизвод који се добија при производњи сировог гвожђа у високим пећима, а настала је наглим хлађењем растопа (отопине) смјеше руде и кречњака, који се додаје у циљу снижавања температуре топљења руде гвожђа. Услјед наглог хлађења са великом количином воде, згура се распада у мале фрагменте димензија зрна пијеска стакласте структуре. Запреминске масе гранулисане згуре зависе од температуре

на којој се врши хлађење згуре водом, а крећу се од 700 до 1200 kg/m³, при чему су запреминске масе мање уколико је температура на којој се растоп згуре третира водом виша. Због тога што се добија при производњи сировог гвожђа у високим пећима назива се згуром високих пећи [4].

Гранулисана згура, у фино самљевеном облику, је минерални додатак који посједује латентна хидрауличка својства, што подразумева могућност активирања хидрауличких својстава згуре у присуству малих количина побуђивача - минералних везива, као што су креч или цемент. При томе, да би се сматрала латентно хидрауличном, гранулисана згура мора испуњавати услове у погледу стакласте структуре и одређеног хемијског састава, тј. мора бити довољно базична, како је приказано у табели 4. Дакле, она је по свом хемијском саставу слична портланд цементу, пошто садржи исте оксиде као и портланд цемент, али су они у другим односима [1].

Табела 4. Просјечан хемијски састав гранулисаних згура [2]

Састојак	Проценат учешћа појединог састојка	
	Базична згура (гориво - кокс)	Кисела згура (гориво - дрвени угаљ)
	%	%
SiO ₂	25-40	40-55
CaO	30-50	26-32
Al ₂ O ₃	10-25	13-20
Fe ₂ O ₃	0,5-1,5	1-2
FeO	0,5-1,5	1,8-2,8
MnO	0,6-6	1-1,5
MgO	0,1-2	1,5-4
S	0,3-2,3	0,4-0,5

При томе се сматра да се оптималан хемијски састав гранулисаних згура, за ову намјену, треба кретати у границама [2], [4]:

SiO₂ 25-30 %,
CaO 45-50 % и
Al₂O₃ 13-20 %.

Фино мљевена гранулисана згура, специфичне површине по Блену од 4000 до 5000 cm²/g, је већ присутна као додатак у одређеним цементима, али је такође доступна у неким земљама и као минерални додатак који се додаје у миксер [8]. Цементи са додатком згуре одликују се изванредном отпорношћу на дејство агресивних вода без обзира на њихов карактер (сулфатне, морске, меке), а такође имају и нижу топлоту хидратације у односу на "чисте" цементе, израђене само од портланд-цементног клинкера [4].

Присуство згуре утиче на успоравање реакције хидратације, јер захтијева већу енергију активације, па се бетони са овим додатком карактеришу нешто смањеним раним чврстоћама, али и порастом каснијих чврстоћа, које могу и превазићи чврстоће, постигнуте без примјене овог додатка [1], [2]. Присуство овог додатка у бетону утиче и на повећање његове водонепропустљивости [4].

Такође, примјеном згуре постиже се боља покретљивост свјеже масе, што утиче на смањење потребне количине воде, а тиме и на повећање чврстоће бетона при притиску, но у каснијој фази, како је то већ речено.

Међутим, висок садржај гранулисане згуре може имати утицај на стабилност бетона у смислу смањења "робусности" масе, са проблемима контроле конзистенције, док спорије везивање такође може повећати ризик од појаве сегрегације [8].

3.4. Метакаолин (*Metakaolin*)

Метакаолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), просјечног хемијског састава 50-55 % SiO_2 и 40-45 % Al_2O_3 , је аморфни производ дехидрације каолинита који се одликује високом пуцоланском активношћу.

Основна и најчешће кориштена сировина за производњу метакаолина је каолинска глина, из које се термичком активацијом производи метакаолин, а остале сировине су: латерити и отпадни талог из индустрије за рециклажу папира. Један од основних састојака каолинских глина је минерал каолинит, хидратисани алуминијумдисиликат ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Од температуре активације глине зависи пуцоланска активност резултујућег производа. Глина је у свом најреактивнијем стању када температура активације води ка губитку хидроксилних јона и резултује у губитку и преуређењу структуре глине. Температура калцинације, која доводи до активног стања, обично се креће од 600 до 800°C.

Метакаолин се може примјенити као минерални додатак само ако се постигне готово потпуна дехидроксилација, без прегорјевања. Термичким поступком испод температуре потребне за дехидроксилацију (600°C) долази до синтеровања и формирања мулита, који није реактиван. На температурама изнад 850°C долази до рекристализације у кварц и мулит (инертни материјали), што доводи до опадања реактивности. Дакле, да би се постигла оптимална трансформација каолинита у метакаолин, потребно је одредити оптималну температуру калцинације, брзину загријавања, вријеме задржавања у пећи и режим хлађења за сваку сировину. Оптимална температура термичке активације зависи од минералног састава полазне сировине, односно од чистоће каолинске глине и представља критичан параметар процеса. Полазна сировина се може директно подвргнути термичком поступку или се претходно пречистити стандардним методама.

Примјеном метакаолина значајно се може утицати на структуру средње величине пора у бетонској пасти, у смислу смањења порозности, тако да се постиже смањење упијања и повећање чврстоће бетона. Показало се и да присуство метакаолина у одређеном проценту повећава отпорност на хемијску корозију (хлор јоне и морску воду), да потпуно може спријечити алкално-силикатну реакцију и формирање бубрећег гела. Утицај метакаолина на микроструктуру и дифузиона својства цементних пасти све више постаје предмет интересовања многих научника [13].

У садашње вријеме метакаолин је скупљи од портланд цемента иако се за његову производњу троши мање енергије од оне потребне за портланд цемент. Ипак, имајући у виду наведене предности које се постижу његовом примјеном, вјероватно ће у скорије вријеме и његова цијена постати прихватљивија, што би требало допринијети интензивнијој примјени ове врсте додатка.

3.5. Други минерални додаци (*Other Additions*)

Природни пуцолани (вулкански туф, опалска бреча, пуцоланска земља, санторинска земља, дијатомејска земља), рециклирано стакло, ваздушно хлађена згура и остали филери могу се користити или узети у обзир као додаци при справљању бетона, али се њихов утицај треба пажљиво провјерити [8], [14].

4. ЗАКЉУЧАК

Примјеном минералних филера и гранулисане згуре постиже се боља флуидност свјеже масе, што утиче на смањење потребне количине воде, док се повећање кохезије и отпорности на сегрегацију постиже примјеном електрофилтерског пепела и силикатне прашине. Смањење порозности у бетонској пасти могуће је остварити примјеном силикатне прашине и метакаолина. У складу са наведеним, присуство поменутих минералних додатака утиче на повећања чврстоћа при притиску и смањење пропустљивости бетона на течности и гасове, односно побољшање његових карактеристика у погледу трајности.

Пигментима, али и другим минералним додацима, може се утицати на постизање захтијеваних нијанси боја бетона. Тако на примјер, бетони са додатком летећег пепела имају сивкасту боју, а у случајевима када се желе постићи свјетлије нијансе, односно тзв. "бјелина бетона", може се примјенити кречњачки филер.

Поред низа предности, које омогућује примјена минералних додатака, неадекватне количине могу проузроковати и штетна дејства на карактеристике бетона. Употреба веће количине кречњачког брашна или гранулисане згуре може проузроковати појаву сегрегације, док за случај летећег пепела може довести до значајног повећања кохезије. Такође, превелика количина силикатне прашине може се проузроковати убрзано површинско очвршћавање и љуспање површине бетона. Дакле, неопходна је велика пажња приликом почетне селекције материјала, детаљна контрола њиховог састава, пажљиво пројектовање рецептуре и континуална контрола уједначености квалитета бетона у процесу производње.

5. РЕФЕРЕНЦЕ

1. Јевтић Д.: *Монографија - Својства свежег и очврслог бетона у функцији термохигрометријских параметара средине*, Грађевински факултет Универзитета у Београду, Београд, 1996.
2. Мурављов М.: *Грађевински материјали*, Грађевинска књига, Београд, 1998.
3. Аћић М., Улићевић М., Синђић Гребовић Р.: *Бетони високих чврстоћа*, Монографија - Специјални бетони и малтери - својства, технологија и примена, Грађевински факултет Универзитета у Београду, Институт за материјале и конструкције, Београд, 1999., стр. 13-32
4. Брзаковић П.: *Приручник за производњу и примену грађевинских материјала неметаличког порекла, Књига 1*, Орион Арт, Београд, 2000.
5. Аћић М.: *Бетон на почетку 21. века*, Наше грађевинарство бр. 4-5, Београд, 2002.
6. Мурављов М., Јевтић Д.: *Грађевински материјали 2*, Академска мисао, Београд, 2003.
7. Цмиљанић С.: *Европски стандард EN 12620, Агрегати за бетон*, Научно - стручни скуп ЈУДИМК-е "Хармонизација домаће и европске регулативе у области технологије

- бетона сагласно стандарду EN 206-1:2000", Зборник радова, Београд, 14. октобар 2004., стр. 79-95
8. VIBM, CEMBUREAU, ERMCO, EFCA, EFNARC: *The European Guidelines for Self-Compacting Concrete - Specification, Production and Use*, May 2005.
 9. Грдић З., Петковић Д., Топличкић Ђурчић Г., Марковић Б.: *Анализа експерименталних резултата физичких и механичких карактеристика малтера и бетона модификованих електрофилтерским пепелом*, XXIII Конгрес ЈУДИМК-е "Симпозијум о истраживањима и примени савремених достигнућа у нашем грађевинарству у области материјала и конструкција", Зборник радова, Нови Сад, 20.-21. октобар 2005., стр. 33-42
 10. Илић Б., Милинковић Д.: *Смернице за поступак оцењивања усаглашености летећег пепела у складу са EN 450-1:2005 и EN 450-2:2005*, Интернационални научно-стручни скуп "Грађевинарство - наука и пракса", Зборник радова, Жабљак, 03.-07. март 2008., стр. 729-734
 11. Малешев М., Радоњанин В., Вучковић Б.: *Утицај врсте и количине минералног додатка на својства свежег самоупраћујућег бетона*, XXIV Конгрес ДИМК-е "Симпозијум о истраживањима и примени савремених достигнућа у нашем грађевинарству у области материјала и конструкција", Зборник радова, Дивчибаре, 15.-17. октобар 2008., стр. 143-157
 12. Радоњанин В., Малешев М., Миловановић В.: *Утицај врсте и количине минералног додатка на својства очврслог самоупраћујућег бетона*, XXIV Конгрес ДИМК-е "Симпозијум о истраживањима и примени савремених достигнућа у нашем грађевинарству у области материјала и конструкција", Зборник радова, Дивчибаре, 15.-17. октобар 2008., стр. 159-172
 13. Јевтић Д.: *Мogućности моделирања својстава бетона у функцији повећања трајности*, "Материјали и конструкције" 51, 2008., стр. 18-31
 14. Броћета Г.: *Магистарски рад - Истраживање компонентних материјала бетона са методама испитивања свјеже бетонске масе*, Архитектонско-грађевински факултет Универзитета у Бањалуци, Бањалука, 2010.
 15. Јевтић Д., Павловић Љ., Терзић А., Димитријевић В.: *Побољшање отпорности на мраз цементних композита уз присуство метакаолина*, XX Симпозијум о корозији и заштити материјала са међународним учешћем, Подгорица, 05-08. децембар 2006., стр. 102-107
 16. Митровић А., Јевтић Д., Миличић Љ., Илић Б.: *Карактеристике портланд цемента са додатком метакаолина добијеног калцинацијом домаће каолинске глине*, Материјали и конструкције бр. 3/2010, стр. 32-43



ELIMINATING THE EFFECTS OF VIBRATION USING SELF-COMPACTING CONCRETE

ЕЛИМИНАЦИЈА ЕФЕКТА ВИБРИРАЊА ПРИМЈЕНОМ САМОЗБИЈАЈУЋЕГ БЕТОНА

Prof. dr Milenko Stanković, grad. arch. eng.¹, MSc Gordana Broćeta, grad. civ. eng.²
Nataša Popović Miletić, grad. civ. eng.³

¹ Faculty of Architectural and Civil Engineering, University of Banjaluka

² Faculty of Architectural and Civil Engineering, University of Banjaluka

³ Faculty of Architectural and Civil Engineering, University of Banjaluka

¹ Архитектонско-грађевински факултет, Универзитет у Бањалуци

² Архитектонско-грађевински факултет, Универзитет у Бањалуци

³ Архитектонско-грађевински факултет, Универзитет у Бањалуци

mstankovic@agfbl.org; gbroceta@yahoo.com; npopovic@agfbl.org;

Abstract

The paper points out the possible consequences of the use of mechanical equipment for placing concrete, ie. devices on the principle of vibration and indicates the solution in the form of self-compacting concrete. It also emphasizes that the most common professional illness in our country and the region of vibration illness (Morbus Vibratorius).

The elimination of these funds include the lack of local vibration and noise reduction creating a more humane work environment, reducing the number of workers and wear formwork, to achieve better uniformity of concrete structures, and thus longer durability.

Key words: self-compacting concrete, vibration, vibrating illness, white finger syndrome, noise, ecological advantages

Извод

У раду се указује на могуће посљедице примјене механичких средстава за уграђивање бетона, тј. справа на принципу вибрација и указује на рјешење у виду самозбијајућег бетона. Такође, истиче се да је најчешће професионално обољење у нашој земљи и земљама региона вибрациона болест (Morbus Vibratorius).

Елиминација наведених средстава подразумијева изостанак локалних вибрација и смањења буке чиме се ствара хуманија радна средина, смањење броја радне снаге и истрошености оплате, постизање боље уједначености структуре бетона, а тиме и дужа трајност конструкција.

Кључне ријечи: самозбијајући бетон, вибрације, вибрациона болест, синдром бијелих прстију, бука, еколошка предност

1. Увод

Примјеном самозбијајућег бетона скраћује се рок изградње објеката, смањује број радне снаге, елиминише употреба механичких средстава за уграђивање бетона, смањује истрошеност оплате, те на тај начин компензује повишен расход за компоненте самозбијајућег бетона и појачану контролу квалитета бетона у односу на традиционални бетон, који се уграђује вибрирањем. Такође, поузданији квалитет самозбијајућег бетона, као и мањи трошкови одржавања представљају чисту добит. С обзиром на наведено, самозбијајућем бетону се може дати предност у сваком погледу, када је ријеч о великим градилиштима, гдје су количине потребног бетона значајне, што би захтијевало потребан већи број бетонираца и дужи укупни временски период уграђивања ако би се примјенио традиционалан бетон. Такође, овај бетон је изузетно повољан у индустријској изради – префабрикацији бетонских елемената, гдје је процедура контроле квалитета компонената, које улазе у састав бетона, на вишем нивоу у односу на градилиште, а такође је лакше извршити потенцијалне корекције у случају појаве непредвиђене промјене у својствима бетона. Поред тога, у оваквим погонима једна од најзначајнијих и најскупљих ставки је вибрирање бетона, које се елиминише употребом самозбијајућег бетона, при чему се истовремено ствара хуманија радна средина (због изостанка локалних вибрација и смањења буке).

2. Смањење истрошености оплате

Самозбијајући бетон се под дејством само сопствене тежине, услјед гравитационих сила сам уграђује, компактира, сабија, без вибрација или било каквог другог механичког средства, те због тога оплата у коју се излијева има дужи експлоатациони вијек трајања, него кад се иста користи за излијевање традиционалног бетона, гдје се због ефекта вибрација смањује њен вијек трајања.

3. Елиминација "фактора човјек" у циљу заштите радника на раду (Ефекти вибрирања на здравље радника, еколошки проблем)

Обрада свјеже бетонске масе традиционалног свјежег бетона (који није самозбијајући, самоупраћујући) врши се справама на принципу вибрација. Најефикасније дејство имају унутрашњи вибратори (вибрациона справа дјелује у самој бетонској маси) – первибратори, код којих се фреквенција креће од 6000 до 16000 обртаја/минут. Ефекат локалне вибрације која се преноси на раднике бетонирце, када користе ручне вибрационе уређаје (первибраторе), представља озбиљан проблем заштите радника.

Једно од најчешћих професионалних обољења у нашој земљи и земљама региона је вибрациона болест (*Morbus Vibratorius*), за коју се користе разни називи: "синдрома мртвих прстију" или "вибрацијски бијели прст", "псеудо-Raynaud-ова болест", вибрациони вегетативни полинеуритис, Raynaud-ов феномен професионалног порјекла, вибрациони синдром итд. Сем непосредног дејства вибрација на настанак и еволуцију вибрационе болести, битан утицај имају и други штетни фактори, који прате рад са вибрационим инструментом. Најважнији у том погледу су: принудни положај тијела при раду, статичко напрезање мишића, хладноћа и интензивна бука, која ствара повољан терен за патолошки утицај вибрација. Вријеме које протекне од почетка рада са вибрационим уређајем до појаве првих симптома вибрационе болести је различито, може да се појави већ након неколико мјесеци или пак након више година рада (у просјеку, болест се развија након 5-6 година рада) са вибрационим уређајем, што може да зависи од индивидуалне осјетљивости радника или присуства и степена утицаја других штетних фактора.

Клиничка слика вибрационе болести показује велику разноврсност клиничких промјена, које варирају од често функционалних до органских и од строго локализованих до генерализованих. Обољење се развија постепено, у фазама, тако да почетком развоја

болести преовладавају функционални поремећаји, који имају реверзибилан карактер, док касније са напредовањем процеса, долази до развоја и органских промјена, често иреверзибилног карактера, односно промјена које подразумевају значајно смањење, понекад и потпуни губитак радне способности бетонирача.

На основу степена изражености симптома, процес развоја болести се према класификацији датој од стране Е. А. Drogichine и Н. В. Metline, 1967. године, посматра кроз четири стадијума:

I стадијум – карактерише постепени и неосјетни развој клиничких симптома који се јављају због лаких функционалних поремећаја централног нервног система и вегетативног нервног система. Појаве које прате овај стадијум су:

- поремећај сензибилитета дисталног типа и поремећај тонуса капилара,
- повремени болови и трњење прстију руку,
- обилно знојење дланова,
- повишена осјетљивост на хладноћу,
- умјерено снижење вибрационе осјетљивости.

Приликом прегледа, кожа прстију и шака је цијанотична (модра) или црвена и отечена, дланови су влажни, а могу постојати и лаки поремећаји сензибилитета коже крајњих фаланги прстију. Капилароскопским испитивањем (дијагностичком методом, којом се могу утврдити промјене на крвним судовима још у раним стадијумима обољења) налази се лако изражен спазам капилара ложе нокта, а могуће су и трофичке промјене мишића раменог појаса. Промјене које настају у овом почетном стадијуму развоја болести имају функционалан карактер и потпуно су реверзибилне, што значи да ако радник на вријеме уочи симптоме и прекине рад са вибрационим инструментом, исти ће нестати и неће доћи до даљњег развоја болести.

II стадијум – карактеришу умјерено изражени клинички знаци и симптоми у којем се јављају:

- израженији поремећаји крвотока праћени нападима спазма (трзањем и грчењем мишића) и блиједилом прстију – симптом "мртви прсти" (најприје се симптоми јављају на трећем и четвртом прсту, затим на другом и петом прсту, а на крају и на палцу),
- болови и парестезија (утрнулост) од прстију и шаке, преко лакта, чак и до рамена,
- постепеном еволуцијом болести долази до спастично-атоничног стања капилара (један дио капилара је у спастичном (згрченом) а други у атоничном (омлитављеном облику – недостатак тонуса), израженог снижавања температуре коже шака, које су хладне на додир,
- снижена осјетљивост на вибрациони надражај,
- функционални поремећај централног нервног система астеничног и астенично-неуротичног типа,

- читав низ других поремећаја: брадикардија (успорен рад срца, са фреквенцијом мањом од 40 откуцаја у минути, док је нормалан рад срца од 60 до 80 откуцаја у минути), диспротеинемичка (поремећај односа појединих фракција протеина у крви), желучано-цријевни поремећај, који могу бити реверзибилни после лијечења, али и у великом броју случајева могу узети и прогресиван ток.

Рендгенским прегледом, налазе се промјене на коштаном-зглобним структурама: најчешће остеопороза костију (може бити реверзибилна после прекида рада са вибрационим апаратом и спроведеног лијечења), остеофити (коштана ушиљења) на бочним странама крајњих фаланги, огњишта ресорпције (ограничена ресорпција коштаног ткива јавља се у облику циста, најчешће у костима шаке) и склерозе (повећана густина кости).

III стадијум – карактеришу јако изражене клиничке промјене у којем настају:

- значајно изражени поремећаји крвотока праћени нападима спазма (трзањем и грчењем мишића) и блиједилом прстију – симптом "мртви прсти", које смјењује

паретично стање капилара (стање у којем је ослабљена функција капилара) и цијаноза (модра боја коже због неправилне циркулације),

- тромбозе у венском дијелу капилара и екстравазати,
- изражено снижена температура коже,
- трофичне промјене коже, ноктију и дистрофичне промјене мишића коштано-зглобног апарата (поремећаја у исхрани и инервацији мишића),
- значајно снижен сензибилитет по периферном, а понекад и по сегментарном типу,
- значајни поремећаји на централном нервном систему, ремети се функција кардиоваскуларног и ендокриног система (система са унутрашњим лучењем), посебно хиперфункција тироидеје (жлијезде са унутрашњим лучењем, смјештене на горњем дијелу душника; жлијезда штитњака).

Овај стадијум болести јавља се углавном код радника, који више од 10 година раде као бетонирци на пословима уграђивања бетона вибрационим уређајем. Поремећаји су ријетко реверзибилног типа, односно већа је вјероватноћа да ће и поред лијечења болест имати прогресиван карактер.

IV стадијум – риједак, али тежак стадијум обољења, који настаје при дуготрајној изложености вибрацијама, када радник - болесник није на вријеме прекинуо рад са вибрационим уређајем. Овај стадијум карактеришу генерализовани поремећаји крвотока, који настају као посљедица оштећења виших дијелова централног нервног система, који регулишу рад васкуларног система. Поремећаји крвотока не морају бити само на рукама, него могу захватити коронарне и možдане судове, што се манифестује нападима ангинозних болова, вртоглавице, главобоље, синкопалних стања (изненадних несвјестица или чак застој рада срца). Патолошке промјене у овом стадијуму су готово у потпуности иреверзибилне, што резултује врло израженим смањењем радне способности или њен потпуни губитак [1].



Слика 1. Побошање услова у радној средини и околини због примјене самозбијајућег бетона

Као посљедица рада са вибрационим уређајима могу наступити и неки психички поремећаји:

- губитак мнемотехничких способности - губитак вјештине усавршавања памћења, технике запамћивања,

- депресија и стање претјеране осјетљивости попут осјећаја напетости, забринутости или нервозе,
- инсомнија (несаница) – поремећај сна, који доводи до велике психичке и физичке исцрпљености и драстично смањује концентрацију и пажњу. Уколико траје дужи временски период, може да постане хронична и доведе до трајног губитка сна, што даље може проузроковати тешке посљедице по здравље обојелог. Ако је пак у питању привремена несаница, краћег временског карактера, онда обично нестане када нестане и њен узрок, тј. престанак рада радника са вибрационим уређајем [1], [4].

Дакле, примјеном самозбијајућег бетона, елиминише се употреба средстава за уграђивање, чиме се смањује изложеност радника буци, потенцијалним повредама које могу настати приликом употребе средстава за уграђивање и вибрацијама са свим могућим наведеним посљедицама.

На слици 1. илустрован је утицај буке, изазване механичким вибрационим уређајима за уграђивање бетона, у радној средини и околини и ситуација побољшаних услова због изостанка истих, услед примјене самозбијајућег бетона.

4. Елиминација "фактора човјек" због недостатка квалификованих радника

Тенденција не само свјетског, него и нашег тржишта је производња бетона који је потпуно независан од стручности радника – бетонираца и механичких средстава уграђивања, што је могуће реализовати примјеном самозбијајућег бетона. Разлог томе лежи у чињеници да се технологијом уграђивања -вибрирањем, не може гарантовати квалитетно сабијање свјеже бетонске масе, односно гарантовати квалитет и трајност очврслог бетона јер умногоме зависи од обучености радника. Наиме, у развијеном свијету стално се смањује број грађевинских радника, што директно утиче на пад квалитета изведених радова. У нашој земљи, као и земљама региона, такође је евидентан проблем смањења квалификованих радника у грађевинарству, а разлог томе су, углавном, мала и нередовна примања, због чега одлазе на рад у иностранство или напуштају грађевинарство у потрази за боље плаћеним, а физички лакшим пословима. Посљедица је, да грађевинске фирме често користе сезонску, недовољно квалификовану радну снагу и сусрећу се са проблемима око добијања потребног квалитета бетона, што директно утиче на пад квалитета изведених радова, а то даље имплицира смањење трајности бетонских конструкција. На сликама 2. и 3. приказане су типичне радне ситуације приликом уграђивања самозбијајућег и конвенционалног, односно вибрираног бетона [3].



Слика 2. Уграђивање самозбијајућег бетона



Слика 3. Уграђивање конвенционалног бетона

Према анализи јапанских истраживача, уграђивање 1 m^3 традиционалног вибрираног бетона у густо армираном пресеку захтијева рад 1,5 радника/х, док уграђивање самозбијајућег бетона за исти пресјек захтијева 0,35 радника/х. Дакле, примјеном самозбијајућег бетона може се остварити уштеда у људском ресурсу преко 75 % [2].

5. Закључак

Примјеном самозбијајућег бетона смањује се број радне снаге, елиминише употреба механичких средстава за уграђивање бетона, смањује истрошеност оплате у односу на традиционални бетон, који се уграђује вибрирањем. Овој технологији нарочито се може дати предност на великим градилиштима и у индустријској изради – префабрикацији бетонских елемената.

Елиминацијом ручних вибрационих уређаја, елиминише се могућност појаве најчешћег професионалног обољења у нашој земљи и земљама региона - вибрационе болести и редукују други штетни фактори, који прате рад са вибрационим инструментом. При томе, квалитет изведених радова је потпуно независан од стручности радника – бетонираца, што је од изузетног значаја с обзиром на евидентан проблем смањења квалификованих радника у грађевинарству, што директно утиче на пад квалитета изведених радова, а то даље имплицира смањење трајности бетонских конструкција.

6. Референце

1. Миков М., Миков И.: *Медицина рада*, Нова Просвета, Београд, 1995.
2. Kitamura H., Nishizaki T., Hideyoshi I., Chikamatsu R., Kamada F., Okudate M.: *Construction of Prestressed Concrete Outer Tank for LNG Storage Using High-Strength Self-Compacting Concrete*, International Workshop on Self-compacting Concrete, 23-26 August 1998., pp. 262-291
3. Броћета Г.: *Магистарски рад - Истраживање компонентних материјала самозбијајућег бетона са методама испитивања свјежес бетонске масе*, Архитектонско-грађевински факултет Универзитета у Бањалуци, Бањалука, 2010.
4. Козар Н.: *Ергономија- мали ергономски речник* (<http://www.cet.co.yu>)



**PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES CONCRETE TYPE
MADE WITH THE ADDITION OF RECYCLED RUBBER**

**ФИЗИЧКО-МЕХАНИЧКА СВОЈСТВА КОМПОЗИТА ТИПА БЕТОНА СПРАВЉЕНИХ
СА РЕЦИКЛИРАНОМ ГУМОМ**

Dragica Jevtić¹, Dimitrije Zakić², Aleksandar Savić³, Aleksandar Radević⁴

¹Professor, B.Sc.M.Sc.Ph.D., Faculty of Civil Engineering, University of Belgrade, Bulevar kralja Aleksandra 73, 11000 Beograd, SERBIA, ²Assistant, B.Sc.M.Sc.Ph.D., Faculty of Civil Engineering, University of Belgrade, Bulevar kralja Aleksandra 73, 11000 Beograd, SERBIA, ³Teaching fellow, Faculty of Civil Engineering, University of Belgrade, Bulevar kralja Aleksandra 73, 11000 Beograd, SERBIA, ⁴Ph.D. student, Faculty of Civil Engineering, University of Belgrade, Bulevar kralja Aleksandra 73, 11000 Beograd, SERBIA

¹ Проф.др, Грађевински факултет, Булевар краља Александра 73, 11000 Београд, ² Асист.др, Грађевински факултет, Булевар краља Александра 73, 11000 Београд, ³ Асист.прип., Грађевински факултет, Булевар краља Александра 73, 11000 Београд, ⁴ Студент докторских студија., Грађевински факултет, Булевар краља Александра 73, 11000 Београд,
dragica@imk.grf.bg.ac.rs; dimmy@imk.grf.bg.ac.rs; sasha@imk.grf.bg.ac.rs;
aradevic@grf.bg.ac.rs;

Abstract

Wide spread application of car tires has led to huge amount of waste tires which need to be handled. According to EU directive 1999/31/EC, since the year of 2003. it is no longer permitted to dispose whole waste tires and since 2006. neither the pieces of waste tires in the environment. Recycling and reusing waste tires is a significant contribution to sustainability through a decrease of emissions of toxic gasses and conservation of natural resources. Results of own experimental investigation on concrete made with recycled rubber aggregate are presented in this paper. Density, consistency and air content were investigated on fresh state concretes. Mechanical properties (compressive and tensile strength), as well as durability investigations were made on composites in hardened state. At last, an overview of possibilities for utilization of recycled rubber in civil engineering is given.

Key words: concrete, composite, recycled rubber, mechanical properties, durability.

Извод

Широка примена гуме у аутомобилској индустрији је проузороковала огромне количине старих - половних гума које је потребно збринути. Према директиви ЕУ 1999/31/ЕС од 2003. године није дозвољено одлагање целих аутомобилских гума у околину, а од 2006. године није допуштено ни одлагање изрезаних ауто гума. Поступком рециклаже употребљених гума доприноси се очувању природних ресурса, санирају се одлагалишта и смањује се емисија штетних гасова у околину. У раду се приказују резултати сопствених експерименталних истраживања спроведених на бетонима справљеним са рециклираном гумом у својству агрегата. На бетонима у свежем стању испитивана је запреминска маса, конзистенција, као и проценат увученог ваздуха. На очврслим композитима испитивана су механичка својства (чврстоћа при притиску и чврстоћа при затезању) и трајност. На крају, дат је преглед могућих примена рециклиране гуме у грађевинарству.

Кључне речи: бетон, композит, рециклирана гума, механичка својства, трајност.

1. Introduction

Civil engineering represents a field in which natural resources are consumed in large amounts. For example, in global concrete production around 9 billion tons of aggregate are used each year. Respecting the sustainability postulates, the main goal is to find alternative sources of raw materials. Waste tyres may be regarded as a valuable raw material, because it can be completely recycled and reused for different purposes – among others as a partial substitute for concrete aggregates.

The primary product in the waste tire recycling process is the rubber granulate; the mass of so obtained grains represents 55-65% of the total mass of recycled tyres. The secondary product in this process is the steel wire with amount of 25-30% and the tertiary product are textile fibers with quantity of approximately 10% of the initial waste tyre mass [1,7].

Wide application of natural and artificial rubber materials in the last 200 years, especially in the car industry, has led to huge amount of used tyres which need to be handled. For instance, it is estimated (lacking accurate official data) that more than 28000 tons of waste tyres are "generated" in Serbia each year – of which around 7000 tons end up as fuel for cement industry. Recently, "Tigar" factory from Pirot has started to manufacture recycled-tyre products in its department for pressed rubber [2].

The basic problem for recycled tyres disposal sites represent the size and geometry of a tyre, i.e. the fact that 75% of the space it occupies is actually empty. Also, large quantities of used tyres at disposal sites are becoming a health hazard, being an excellent ground for pests (insects and rodents) and potentially a serious fire threat.

According to the EU 1999/31/EC Directive, since the year of 2003 the disposal of whole car tyres is forbidden and since 2006 even the disposal of cut (shredded) tyres is not allowed anymore.

In this paper, the results of own experimental research on rubberized concrete (i.e. concrete made with recycled rubber as a partial substitute for classic aggregate) will be presented.

2. Experimental part

Thanks to the kindness of "Tigar" corporation representatives, the Material Testing Laboratory of the Faculty of Civil Engineering in Belgrade received a certain quantity of recycled tyre aggregate in size 0.5-4.0 mm. This granulate was used as the first fraction of aggregate in order to investigate the physical-mechanical properties of concrete based on recycled rubber addition.

With the intention of establishing and monitoring any changes in properties of concrete (both in fresh and hardened state) due to addition of recycled aggregate, certain amount of normal aggregate was substituted with waste rubber. Thus, three different concrete mixes were designed: reference concrete (marked as mixture number "1") with 0% of recycled tyre aggregate, mixture number "2" with 10% and mixture number "3" with 20% of waste rubber content in relation to the total mass of aggregate.

3. Testing of physical-mechanical properties of component materials

Considering the fact that the influence of the addition of waste rubber aggregate on properties of normal concrete was investigated, the usual amounts of component materials were used. Therefore, the quantity of cement in all three concrete mixtures was the same: 350 kg/m^3 . Also, the water/cement ratio was constant and it amounted to 0.5. The projected consistency of all mixtures corresponded to the usual practical applications ranging between plastic and semi-plastic condition. For recycled rubber concrete mix design (i.e. for mixtures "2" and "3") an admixture was also applied: superplasticizer *Sika ViscoCrete 5-800* based on modified polycarboxilate, in amount of 0.5% related to the mass of cement.

Such composition of concrete points to the fact that mixtures "2" and "3" can be placed into category of lightweight concrete composites (with density in fresh state less than 2000 kg/m^3). The actual composition of all investigated concrete mixtures is presented in the following Table 1.

Table 1 – Designed concrete mixtures

Concrete	ω	m_c (kg/m^3)	m_{ad} (kg/m^3)	m_w (kg/m^3)	m_a (kg/m^3)	m_I (kg/m^3)	m_{II} (kg/m^3)	m_{III} (kg/m^3)	m_{rr} (kg/m^3)
"1"	0.5	350	-	175	1804	769	393	642	-
"2"	0.5	350	1.75	175	1464	624	319	521	146
"3"	0.5	350	1.75	175	1232	525	269	439	246

Symbols used in the table: ω – water/cement ratio, m_c – mass of cement, m_{ad} – mass of superplasticizer, m_w – mass of water, m_a – mass of aggregate, m_I – mass of the first fraction of aggregate, m_{II} – mass of the second fraction of aggregate, m_{III} – mass of the third fraction of aggregate, m_{rr} – mass of recycled rubber.

The specific gravity of recycled rubber granulate was determined using pycnometer test. Considering the fact that diameter of the rubber grains ranged between 0 and 4 mm, and that any additional cutting was not possible, these grains were only dried in the oven before the test. For this testing, terpentine with density of 0.85 g/cm^3 was applied. The average specific gravity of the recycled rubber granulate was determined to be $\gamma_{sr}=1.144 \text{ g/cm}^3$.

Based on the glass jar method, the average value of rubber aggregate density was adopted to be $\gamma_r=0.470 \text{ g/cm}^3$.

Determination of grain size distribution of recycled rubber was conducted using the dry sieving method according to *SRPS EN 933-1:2009* standard, which is the same procedure as for the natural aggregate. The results of this test are presented in Table 2. Most part of the applied recycled rubber aggregate (even 71.6%) had grain size between 1 and 2 mm, which can be seen in Figure 1.

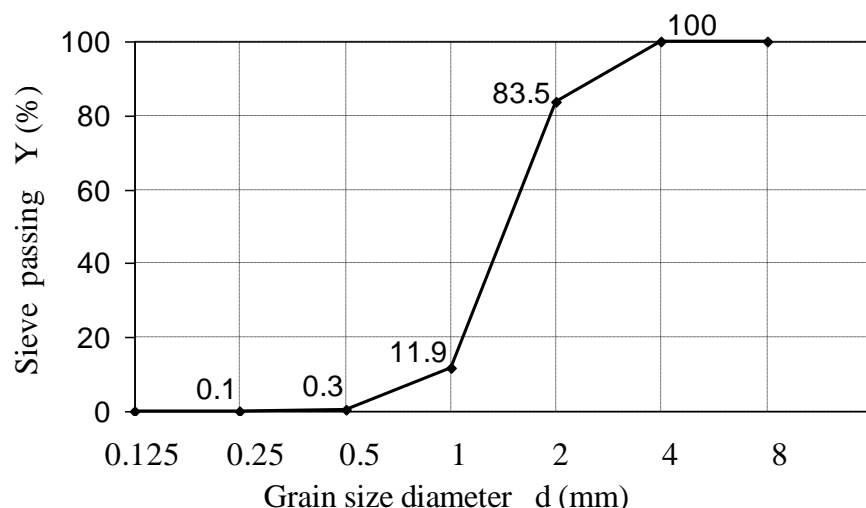


Figure 1 – Grain size distribution curve of recycled rubber aggregate

As a binder, Portland cement type *PC 20M(S-L) 42.5R "Lafarge" Beočin* was used, with measured specific gravity of 3.05 g/cm^3 . Natural river coarse aggregate "Moravac" was also applied. The grain size distribution of all aggregates (three standard fractions of river aggregate + rubber granulate) is shown in Table 2.

Table 2 – Grain size distribution of applied aggregates

Sieve opening (mm)	0.125	0.25	0.5	1	2	4	8	16	31.5	45
I (0/4 mm)	1.9	14	54.2	68.2	83.4	98.2	100	100	100	100
II (4/8 mm)	0	0	0	0	0.6	16.3	95.4	100	100	100
III (8/16 mm)	0	0	0	0	0	0.5	4.5	99.2	100	100
Rubber granulate	0	0.1	0.3	11.9	83.5	100	100	100	100	100

As it was already mentioned, in order to improve the consistency of concrete mixtures "2" and "3", *Sika ViscoCrete 5-800* admixture was used in amount of 0.5%. It is a third generation superplasticizer, usually applied for concrete with prolonged transportation and placing time, when significant water reduction is needed (up to 30% in relation to reference concrete) as well as high workability of mixtures. The density of this admixture was 1.077 g/cm^3 , and its pH value 4.5-5.5. According to the producer's technical sheets the recommended dosage of the admixture varies between 0.3-0.8% (of cement mass) for normal concrete, i.e. 0.8-1.6% for flowing consistency and Self Compacting Concrete.

The following mixing procedure was adopted for concrete number "1":

- The prescribed quantities of cement and aggregates were measured;
- These components were put into the mixing drum in the following order-first the coarse fractions II and III, then cement and finally the fine aggregate fraction I;
- Next, the prescribed quantity of water was measured;
- The dry components were mixed for 30 seconds;

- At last, the measured quantity of water was added into the mixer during the next 30 seconds and the mixing of fresh concrete was continued for total time of 90 seconds.

Considering the usually poor adhesion between the artificial (rubber) and natural (stone) aggregate, somewhat modified mixing procedure was adopted for concrete mixtures "2" and "3". Namely, in this case, first water and cement were mixed together, for a period of approximately 90 seconds. Next, the rubber granulate was added to the mixture in order to allow the cement paste to surround the rubber grains – preparing them for better connection with the natural aggregate. During the next period of 120 seconds, the chemical admixture (i.e. superplasticizer) was gradually put into the mixing drum. At last, the two fractions of the natural aggregate were added and the fresh concrete was mixed for another 120 seconds.

All three concrete mixtures were placed into molds using vibrating table with smaller amplitude and frequency – due to the high possibility of segregation (i.e. separation of the rubber granulate from the fresh concrete mix). For the same reason, during the mixing process of mixtures "2" and "3", the vibrating time was reduced for one third.

After placing, the concrete specimens were cured in a chamber protected from vibrations and impact, at min 95% relative air humidity and temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$, for the first 24 hours. After this initial period, the specimens were demolded and put into the $20 \pm 2^\circ\text{C}$ warm water to be cured until the day of testing.

4. Fresh concrete testing

The consistency of fresh concrete mixtures was determined according to the *SRPS EN 12350-2:2010* standard. Slump values of 50 mm, 65 mm and 51 mm were obtained for concrete mixtures "1", "2" and "3", respectively. These results correspond to the semi-plastic grade of consistency, defined as the class S2.

Density of concrete in the fresh state was determined according to the *SRPS EN 12350-6:2010* standard. First, the concrete samples were compacted on the vibrating table and after that the density was measured. The average values of density for concrete mixtures "1", "2" and "3" (each one based on 28 testing results), are presented in the Table 3, together with slump and entrained air content values.

Table 3 – Testing results for fresh concrete

Concrete mixture	"1"	"2"	"3"
Density (kg/m^3)	2382	2004	1748
Slump (mm)	50	65	51
Air content (%)	3.1	4.8	6.4

These testing results indicate that the density of fresh concrete is decreasing with the increment of rubber content - almost with linear rate, which corresponds with the conclusions made by other researchers in this field [3-5].

5. Hardened concrete testing

The investigation performed on hardened concrete included: testing of compressive strength at 7 and 28 days (marked as $f_{c,7}$ and $f_{c,28}$), axial tensile strength ($f_{t,28}$) and splitting tensile strength ($f_{st,28}$), as well as simultaneous aggressive action of frost and deicing salts.

The results acquired during the strength testing of all three concrete mixtures in hardened state, are presented in Table 4. Below that, there is a Figure 2 showing compared values of compressive strength of concretes "1", "2" and "3" at 7 and 28 days of age.

Table 4 – Results of compressive and tensile strength testing [MPa]

Concrete	$f_{c,7}$	$f_{c,28}$	$f_{t,28}$	$f_{st,28}$
"1"	39.8	41.8	2.82	2.98
"2"	10.9	13.5	1.27	1.68
"3"	6.2	6.6	0.63	0.62

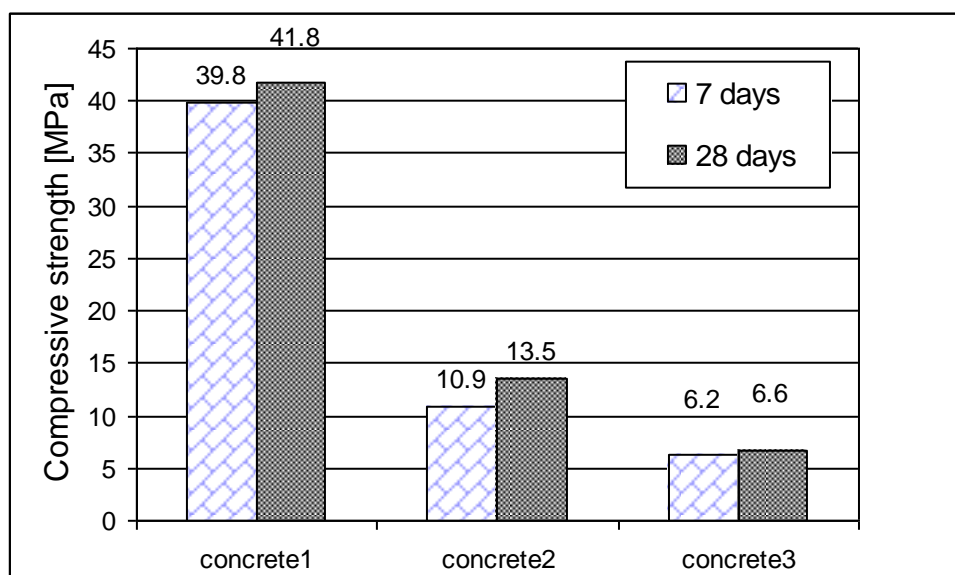


Figure 2 – Compressive strength of concrete at 7 and 28 days of age

Axial tensile strength and splitting tensile strength were determined according to the dispositions shown in the following photos (Figure 3).

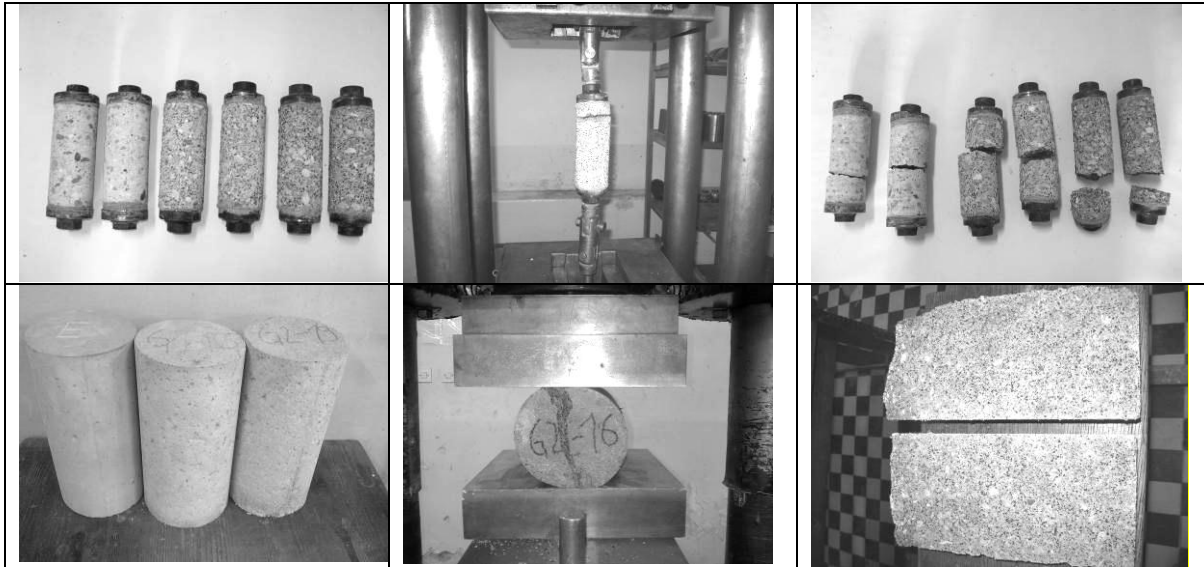


Figure 3 – Appearance of concrete specimens before, during and after the axial tensile test (upper row of photos) and the splitting tensile test (lower row of photos)

The testing of simultaneous action of frost and deicing salts consisted of cyclic frost/thaw periods (25 cycles) using three concrete specimens (per each mixture) with upper surface subjected to the NaCl water solution – according to the Serbian standard *SRPS U.M1.055:1984*. After the prescribed treatment, the visual evaluation of concrete surface degradation was performed. This procedure showed that there were no visible traces of degradation on any of the concrete specimens.

6. Conclusions

Based on the experimental research results, the conclusion can be drawn that the waste rubber granulate can be successfully applied as aggregate for cement based composites. It is important to stress out that the rubber content (i.e. the percentage of natural aggregate's substitution) has significant influence on properties of concrete, both in fresh and hardened state. The influence on fresh concrete properties is mostly visible when changes in density, air content and mixing procedure are concerned, but there is also increased need for superplasticizer application in order to achieve the target consistency.

The addition of recycled rubber has also considerable influence on hardened concrete properties – leading to reduced mechanical strengths. Namely, both compressive and tensile strength tend to decline with increased content of applied rubber aggregate. This conclusion was also reached and documented in several previous investigations [3-5].

The so-called rubberized concrete belongs to the category of lightweight cement composites (density: $\gamma < 2000 \text{ kg/m}^3$), with possible wide-range application in civil engineering.

As far as the durability of such composite materials is concerned, the experimentally proved fact that they are substantially resistant to the combined action of frost and deicing salts is very promising.

Due to its advantages, such as elasticity, durability and frost/thaw resistance, the waste rubber granulate has already found different applications in the field of road construction. Namely, for a long period recycled tyre has been used as addition to the asphalt mixtures, in order to exploit fully the advantages of this material – such as: traffic noise reduction, decreased stopping distance, as well as prolonged service life of pavement combined with better resistance to cracks. Recycled rubber based composites are also widely applied for production of precast concrete elements in road and railroad construction, such as: parking and traffic barriers, curbs, grade crossings, railroad track ties, rubber panels, speed reducers, bumps, etc.

Considering the facts that rubberized concrete has high capacity of vibration and sound absorption, as well as lower sensitivity to temperature changes, recycled tyres can also be applied for roof insulation, soundproofing barriers, water-tight membranes, porous bitumen binders, pipes, sport fields and playground areas, pavements in parks and pedestrian zones, etc.

Acknowledgement

The research described in this paper is a part of Project N° 36017: "Utilization of by-products and recycled waste materials in concrete composites in the scope of sustainable construction development in Serbia: Investigation and environmental assessment of possible applications" financed by Ministry of Science and Technological Development, Republic of Serbia.

Literature

- [1] D. Raghavan, H. Huynh and C.F. Ferraris: *Workability, mechanical properties and chemical stability of a recycled tyre rubber-filled cementitious composite*, J Mater Sci 33 (1998), pp. 1745–1752.,
- [2] J. Hodolič, M. Stević, Đ. Vukelić, A. Zajac: *Reciklaža i prerada otpadnih pneumatika, Festival Kvaliteta, 3. konferencija o kvalitetu života*, Kragujevac, maj 2008.,
- [3] Topcu, I.B., 1995.: *The properties of rubberized concrete*, Cement and Concrete Research 25 2, pp. 304–310.,
- [4] N.I. Fattuhi and L.A. Clark: *Cement-based materials containing shredded scrap truck tyre rubber*, Construction and Building Materials 10 (1996), pp. 229–236.,
- [5] A.M. Ghaly and J.D. Cahill IV: *Correlation of strength, rubber content, and water to cement ratio in rubberized concrete*, Can J Civil Eng 32 (6) (2005), pp. 1075–1081.,
- [6] R.M. Mercedes, J.S.C. Astorqui and M.G. Cortina: *Viability analysis and constructive applications of lightened mortar (rubber cement mortar)*, Constr Build Mater 21 (2007), pp. 1785–1791.,
- [7] *SRPS EN 933-1:2009. - Ispitivanje geometrijskih svojstava agregata - Deo 1: Određivanje granulometrijskog sastava - Metoda prosejavanja*
- [8] *SRPS EN 12350-2:2010 – Ispitivanje svežeg betona - Deo 2: Ispitivanje sleganja.*,
- [9] *SRPS EN 12350-6:2010 – Ispitivanje svežeg betona - Deo 6: Zapreminska masa.*,
- [10] *SRPS U.M1.055.:1984 - Beton - Ispitivanje otpornosti površine betona na dejstvo mraza i soli za odmrzavanje.*



INFLUENCE OF TRANSPORT DURATION TIME ON WORKABILITY AND COMPRESSIVE STENGTH OF CONCRETE IN HIGH SUMMER TEMPERATURES

UTICAJ TRAJANJA TRANSPORTA NA KONZISTENCIJU I PRITISNU ČVRSTOĆU BETONA U USLOVIMA POVIŠENIH LETNJIH TEMPERATURA

Zoran Grdić, Gordana Topličić-Ćurčić, Nenad Ristić, Iva Despotović

Faculty of Civil Engineering and Architecture, A. Medvedeva 14, Niš, Serbia
Građevinsko-arhitektonski fakultet, A. Medvedeva 14, 18000, Niš, Srbija

Abstract

Water necessary for making of concrete should be calculated so as to provide the required workability of fresh concrete, but without compromising compressive strength and other properties of hardened concrete. It should be considered that in high ambience temperature conditions, fresh concrete rapidly loses workability. In practice, an undesirable situation may arise, that too much of workability is lost, thus the concrete cannot be placed into the formwork. On such occasions the concrete is added certain quantity of water, so that the required concrete workability would be regained with subsequent mixing. This measure is not recommendable, because the subsequent addition of water (exceeding the calculated quantity for concrete mixing) the compressive strength is reduced ranging between 10 and 20%, and, at times, more. The paper presents the results of experimental research of the influence of transport duration time and subsequent addition of water on the change of workability and compressive strength of concrete in the conditions of high summer temperatures.

Key words: concrete, transport, transport, high temperature, workability, compressive strength

Izvod

Voda potrebna za spravljanje betona treba da bude sračunata tako da obezbedi zahtevanu konzistenciju svežeg betona, a da se time ne dovedu u pitanje čvrstoća i druga svojstva očvrslog betona. Treba imati u vidu da u uslovima visokih ambijentalnih temperatura kao i visoke temperature svežeg betona dolazi do brzog gubitka konzistencije. U praksi se dešava nepoželjna situacija da dođe do prevelikog gubitka konzistencije tako da se beton ne može dobro ugraditi u oplatu. Tom prilikom se betonu dodaje određena količina vode kako bi se uz naknadno mešanje betona ponovo dobila potrebna konzistencija betona. Ova mera se nikako ne preporučuje jer se naknadnim dodavanjem vode (preko sračunate količine za spravljanje betona) smanjuje čvrstoća pri pritisku i to u opsegu od 10 do 20%, a ponekad i više. U radu su prikazani rezultati eksperimentalnog istraživanja uticaja vremena trajanja transporta i naknadnog dodavanja vode na promenu konzistencije i promenu čvrstoće betona u uslovima visokih letnjih temperatura.

Ključne reči: beton, transport, povišena temperatura, konzistencija, čvrstoća pri pritisku

1. INTRODUCTION

According to the provisions of the Serbian Rulebook on technical norms for concrete and reinforced concrete, concrete placing at temperatures exceeding 30°C is considered concrete placing at high temperature conditions [1]. According to the same Rulebook, cement and other components of concrete must be such so as not to allow the temperature of the placed concrete exceed 65°C. If this not possible, other measures for cooling of components for mixing of concrete or cooling of place concrete are taken. The last provision of the mentioned Rulebook is very disputable because the stated temperature is excessively high, and the cooling measures both of components and of concrete itself, should be taken at considerably lower temperatures. concrete placing during hot days can be much more broadly defined. For instance, according to the report ACI 305R-10, the hot weather, from the aspect of concrete works, comprises occurrence of individual or combined actions of the following factors [2]:

- High air temperature (high ambient temperature),
- High concrete temperature,
- Low relative air humidity,
- High wind velocity,
- Direct exposure of concrete to solar radiation.

The negative effects of the action of high temperature, direct exposure to solar radiation and low relative air humidity are additionally amplified with the wind velocity increase. The possible problems during concrete works operations in the hot weather condition occur throughout the whole year in hot tropical and dry areas, whereas in other climates, (such as ours) they are a characteristic of summer season. Potential problems related to the fresh concrete, that may occur during concrete placing in hot climates are:

- Increased water requirements,
- Faster "loss" of workability (reduction of slumping value, lower spreading, longer Vebe time),
- Shortened binding time, which causes further problems with manipulation, placing and finishing of concrete,
- Increased risk of cracks formation due to plastic shrinking,
- Difficult control of the content of sucked in air of aerated concretes.

The problems related to hardened concrete are the following:

- Reduction of strength after 28 days and later,
- Increased shrinking deformation due to dehydration,
- Reduced resistance to aggressive actions, and thus, reduced durability,
- Higher permeability,
- Increased risk of possible onset of reinforcement corrosion due to a poorer structure (higher porosity) of the protective layer of concrete.

2. EFFECTS OF THERMOHYGROMETRIC CONDITIONS ON CONCRETE STRENGTH

The influence of temperature on compressive strength of concrete is very significant. It is known that concrete achieves higher initial strength when hydration of cement paste takes place at higher temperatures, but it is known that such concrete has lower strength in the later period.

Chemical reactions, and thus the cement hydration, progress faster at high than at low temperatures. For this reason the production of hydrates of concretes exposed to high temperatures is initially higher than in concretes hardening at normal and low temperatures. This is also the explanation why in the high summer temperatures concretes have better initial strengths. However, fast early hydration causes an uneven distribution of cement gel in concrete; besides the physical structure of such gel is poor and is characterized with higher porosity than when the mentioned processes take place at normal temperatures. At high temperatures, there is not enough time for the hydration products to diffund further from the grains of cement. For this reason, a significant concentration of hydrates builds up around cement grains which slows down the further process of hydration, which explains why after high initial strengths the concretes hardening at high temperatures later have lower strengths (as early as at 28 days and later). At the same time, this demonstrates how important it is to lower the temperature of fresh concrete when concrete placing is taking place in hot climates. In figure 1 are presented the aforementioned statements. As may be seen, the curing of concrete at 10 to 20°C provides the highest strengths at the age of 28 days and of course, later [3].

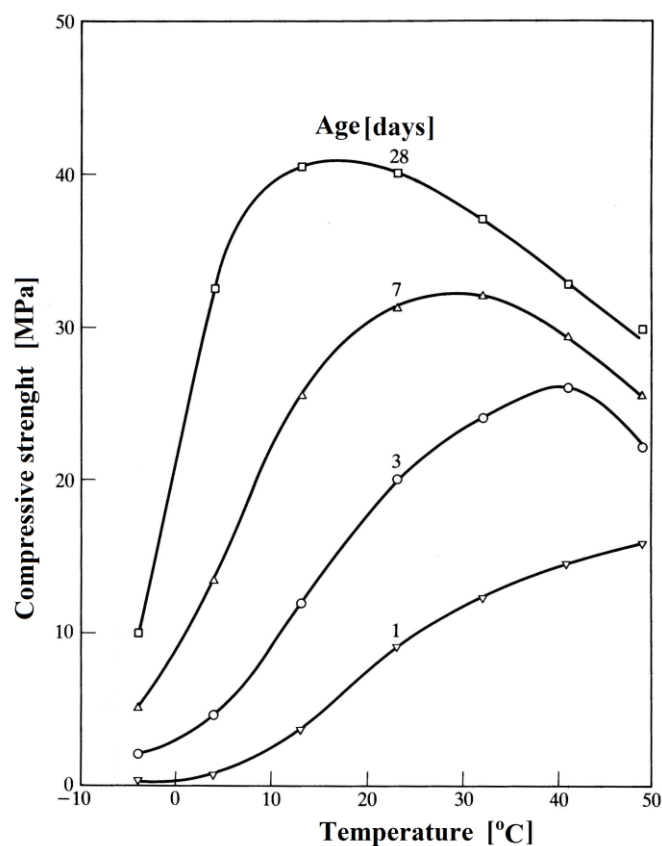


Figure 1 – Effects of temperature on compressive strength of concrete at the ages of 1, 3, 7 and 28 days

The effects of humidity of the environment where concrete is cured, that is, where it is hardening, is very important for the value of compressive strength the concrete will attain, but also for all its other properties. It is best to cure concrete in water, or, to say it in other words, to keep it in water saturated or at least in almost water saturated state until the appropriate degree of hydration is achieved, figure 2. In partially hydrated cement paste, capillary pores are interlinked and form a system of capillary pores. The consequence is lower strength, higher permeability and higher liability to damage incurred through freezing and thawing action and to damage of chemically harmful agents. Of course, all the mentioned factors are more pronounced if the water/cement factor is higher. These problems can be avoided when a sufficiently high degree of cement paste hydration has been attained. With the progress of hydration, the newly formed gel

disintegrates the system of capillary pores, which becomes divided into parts (segments). The capillary pores remain connected but via the gel pores, which are, due to their size, impermeable to water. The approximate period of concrete curing, for the purpose of attaining a certain degree of hydration when the pores become segmented, for the different water/cement factors is given in table 1 [4, 5]. In practice, it can be said, it is unattainable for concretes with high water/cement factors. It should also be said, that the effects of inadequate curing is less pronounced in aerated concretes.

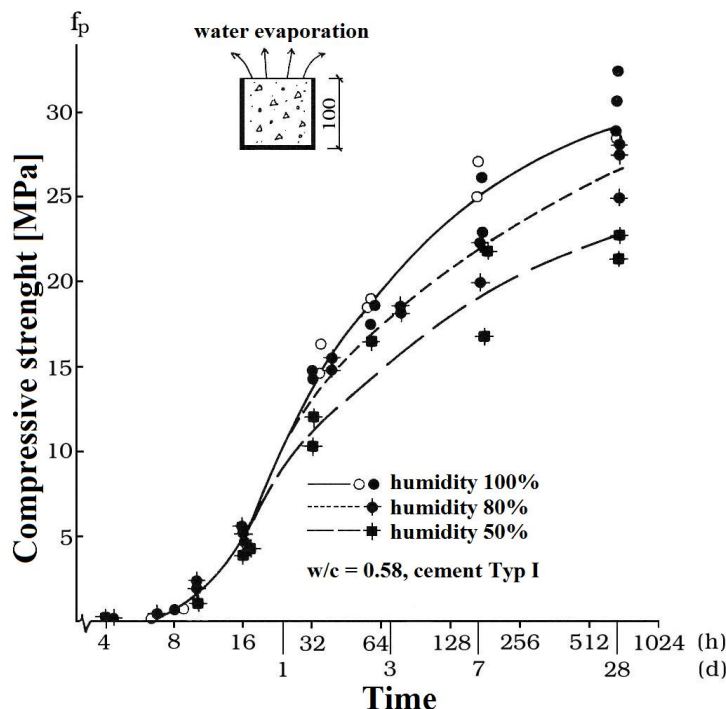


Figure 2 – Influence of environment humidity in the course of concrete curing on its compressive strength

Table 1. Approximate concrete curing period required for attaining of a certain degree of hydration when capillary pores become segmented

Water/cement factor	Hydration degree [%]	Required curing period
0,40	50	3 days
0,45	60	7 days
0,50	70	14 days
0,60	92	6 months
0,70	100	1 year
> 0,70	100	Impossible

It is known that in the conditions of high ambient temperatures and with the high temperature of fresh concrete, the loss of workability is very fast. In practice may occur an undesirable situation of excessive loss of workability, so concrete cannot be placed into formwork in a proper manner. On such occasions, certain quantity of water is added ("retempering"), so as to regain the required workability of concrete with subsequent mixing. This measure cannot be considered advisable, because subsequent addition of water (exceeding the quantity calculated for making of concrete) reduces compressive strength of concrete in the range between 10% and 20%, and at times, even more. There is a possibility, in case of loss of workability, to add cement paste instead of water in order to retain the value of water cement factor, but thus the quantity of cement in concrete is increased, raising the hydration temperature and augmenting the risk of onset of cracks due to excessive shrinking, and increases the cost of

concrete, etc. Addition of a relatively small quantity of water with the appropriate superplasticizer which will, in an efficient way, "restore" the required workability is considered the best solution. The mentioned small quantity of water (mixed with appropriate quantity of plasticizer) is subtracted from the calculated (total) quantity of water for making of concrete, and it is added subsequently, at the very location of concrete placing. Efficiency of such method of preservation of required concrete workability should be proved by testing in which it is desirable to simulate the real conditions.

3. TRANSPORT, PREPARATION FOR PLACING AND PROTECTION OF CONCRETE IN SUMMER SEASON

Transport of concrete by mixers is nowadays entirely regular procedure, so on of the measures reducing heating up of fresh concrete mass in transport is dyeing of the mixing drum into pure white. Contribution of the measure is not very significant, as the temperature of concrete transported in a white drum for one hour is 1 to 1.5 °C lower than that of mixer drum dyed in black (which is an extremely rare instance). If possible, the mixer should not stay in the sun while waiting to be loaded, and somewhere it is recommended to cool down the heated mixer drum of a transport truck by sprinkling water over it. Yet the mentioned measure does not result in a significant lowering of concrete temperature.

The time of concrete transport including possible waiting of the mixer truck on the construction site should be reduced to the minimum. For this, a good communication between the construction site where the concrete is placed and the concrete factory is necessary. In particular, the route where the mixing trucks are to travel should be taken into consideration, and, of course, traffic rush hours and traffic congestion should be avoided. After transporting it to the construction site, the concrete should be placed as soon as possible and it should be protected from excessive heating. For this reason, it is important that all the preparations should be carried out at the construction site prior to the arrival of the mixer truck. Concrete placing equipment should be set up on the concreting location, it should be in good order and in sufficient numbers. Fine water sprayers creating "mist" can be used to moisten the formwork, reinforcement and other surfaces that will come in contact with concrete. The sprayers can later be used for concrete curing. In case there is an actual risk of too fast and excessive dehydration of concrete, construction of a makeshift wind screening structure may be provided for. The personnel working on concreting should be informed about potential problems and measures to be taken during concreting in summer seasons. Construction site managers should consider weather forecast – announced temperatures and other weather conditions.

Event though concrete should be placed into the formwork as soon as possible, the procedure should leave it due time to compact properly. Spreading of concrete inside the formwork during concreting in summer time is usually carried out in layers which are thinner than in normal weather conditions. The goals of such method of operation are to ensure a positive and complete covering of previously placed layers of concrete. The finishing surfacing works should also be carried out in as short time as possible.

The necessary equipment for the measures protecting the placed concrete from solar radiation, dehydration due to low air humidity or wind must be prepared in good time. One of the methods of "protection" is concreting in late evening hours or overnight. Protection of exposed surfaces of concrete should be conducted immediately upon completed placing and finish surfacing of concrete. The best method of protection is curing of concrete in the high humidity conditions. This ensures significant development of early strength and eliminates risk of onset of cracks due to the early and too fast loss of moisture from concrete. This can be accomplished in several ways: by covering of open surfaces with damp hessian, sprinkling of open surfaces with

water, applying material which creates water impermeable coating on the concrete surfaces (so called membranes), covering concrete with sand layer which is kept damp, etc.

4. EXPERIMENTAL RESEARCH AND RESULTS

In the experimental part of the work, effects of transport in high summer temperatures on the change of workability and concrete compressive strength were researched. [5].

The following materials were used for mixing concrete: cement PC 35S 42,5R, river aggregate from the South Morava river, separated in four basic fractions 0/4, 4/8, 8/16 and 16/31.5 mm, water from water mains, admixtures - retarders and superplasticizers. All the materials were previously tested and they met all the required Serbian quality standards. The quantity of material for production of 1 m³ of concrete was: 350 kg of cement with water/cement factor 0.56 and 1837 kg of aggregate. Time of transport was simulated by the continuous mixing of concrete in the mixer, lasting 1^h, 2.5^h, 3.5^h and 5^h. The benchmark concrete was the concrete mixed for 10 minutes. The air temperature during mixing of concrete ranged between 30 to 37°C.

The workability on the fresh concrete was measured by slump test method and Vebe method, as well as temperature and density, and the hardened concrete was measured for density, compressive strength and shrinking. Due to the loss of workability during long lasting mixing, the concrete was eventually added certain amount of water to regain the workability of the benchmark concrete. Further are the results related only to workability (table 2) and compressive strength (table 3).

Table 2. Mixing duration, air temperature, slumping, and required increase of water quantity for retaining of desired workability.

Number	Mixing duration [min]	Air temperature [°C]	Slump after completion of mixing [mm]	Slump after completion of mixing and addition of water for the purpose of retaining workability [mm]	Required increase of water quantity in respect to the initial one, for the purpose of retaining workability [%]
1.	10 (benchmark)	30	110	-	-
2.	60	33	15	110	16
3.	150	33	0	100	40
4.	210	33	0	100	57
5.	300	32	0	80	91

Table 3. Density, compressive strength and reduction of compressive strength in respect to the benchmark

Number	Mixing duration [min]	Air temperature during mixing [°C]	Density of hardened concrete at 28 days of age [kg/m ³]	Compressive strength at 28 days of age [N/mm ²]	Reduction of compressive strength in respect to benchmark [%]
1.	10 (benchmark)	30	2365	35,8	-
2.	60	33	2360	29,0	19,0
3.	150	33	2325	26,5	26,0
4.	210	33	2315	24,2	32,4
5.	300	32	2260	17,0	52,5

5. CONCLUSION

On the basis of the results obtained by experimental tests, one may draw certain conclusions. Extended mixing and transport time of concrete in the high temperature conditions inevitably brings about changes in workability in terms of the loss of viscosity of fresh concrete mass. Addition of admixtures of the retarder and superplasticizer types solves the problem only to a certain extent. One of the measures for retention of the desired workability which is encountered in practice and mentioned in literature is subsequent addition of water. The longer the transport last the more additional water is required. For the transports lasting from 60 minutes to 300 minutes the required quantity of water in respect to the initial one, for the slumping of cca. 100 mm amounts to 16% do 91% respectively. Additional quantity of water inevitably results in reduced compressive strength. It is in the range of 19% to 52% depending on the duration of transport and quantity of added water

6. REFERENCES

- [1] Pravilnik o tehničkim normativima za beton i armirani beton, Beograd, 1987.
- [2] ACI 305R-10, Guide to Hot Weather Concreting, Reported by ACI Committee 305, First Printing, October 2010.
- [3] Neville A.M.: *"Properties of Concrete"*, Fourth and Final Edition, Standards updated to 2002, Pearson Education Limited, Edinburgh Gate, Harlow, Essex CM20 2JE, England, 2005.
- [4] Mindess S., Young J.F., Darwin D.: *"Concrete"*, Second Edition, Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ 07458, 2003.
- [5] Gordana T.Č.: *"Uticaj vremena mešanja i vremena ugrađivanja svežeg betona na mehaničke čvrstoće betona"*, Magistarski rad, Niš, 1996.



THERMODYNAMICS AND CHARACTERIZATION OF SELECTED Bi-Cu-Ni LEAD-FREE SOLDER ALLOYS FOR HIGH TEMPERATURE APPLICATION

TERMODINAMIKA I KARAKTERIZACIJA ODABRANIH Bi-Cu-Ni BEZOLOVNIH LEMNJIH LEGURA ZA PRIMENU NA POVIŠENIM TEMPERATURAMA

Dragana Živković¹, Branislav Marković², Dragan Manasijević¹, Duško Minić³,
Nadežda Talijan⁴, Jasna Stajić Trošić⁴, Miroslav Sokić², Nada Štrbac¹

¹University of Belgrade, Technical Faculty, Bor (Serbia)

²Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade (Serbia)

³University of Priština, Faculty of Technical Sciences, Kosovska Mitrovica (Serbia),

⁴Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade (Serbia)

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, Bor (Srbija)

²Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd (Srbija)

³Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica (Srbija),

⁴Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd (Srbija)

dzivkovic@tf.bor.ac.rs

Abstract

The Bi–Cu–Ni ternary system belongs to the group of potential Cu-Ni-based advanced lead-free solder materials for high temperature application. The results of thermodynamic predicting using general solution model and experimental investigation of thermal, structural and electrical properties based on DSC, SEM-EDS and electroconductivity measurements of the alloys selected in the section from bismuth corner with molar ratio Cu:Ni = 1:1, are presented in this paper.

Keywords: Bi-Cu-Ni alloys; lead-free solders; thermodynamics; characterization

Izvod

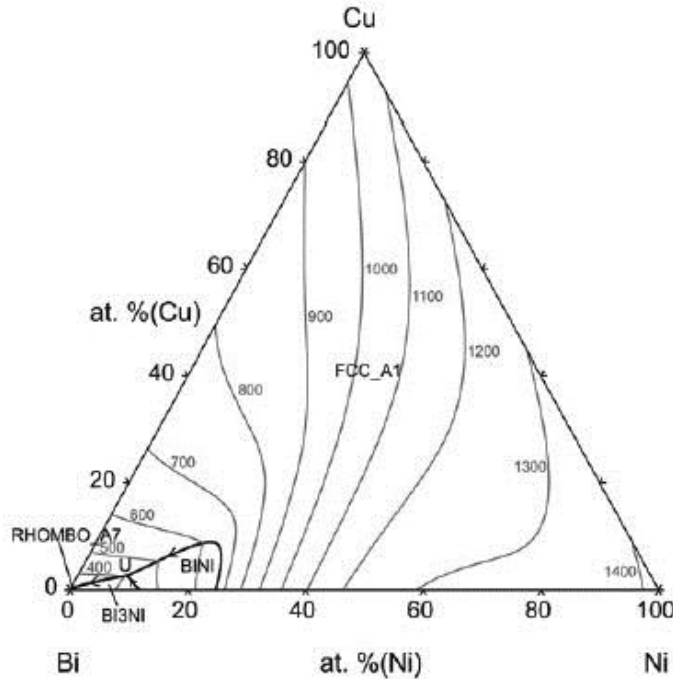
Ternarni Bi-Cu-Ni sistem spada u grupu potencijalnih, naprednih bezolovnih lemnih materijala na bazi Cu-Ni, za primenu pri povišenim temperaturama. Rezultati termodinamičkog predviđanja korišćenjem opšteg modela rastvora i eksperimentalnog ispitivanja termijskih, strukturnih i električnih osobina na bazi DSC, SEM-EDS i merenja elektroprovodljivosti za legure iz preseka ugla bizmuta sa molskim udelom Cu:Ni=1:1, predstavljeni su u ovom radu.

Ključne riječi: Bi-Cu-Ni legure, bezolovni lemovi, termodinamika, karakterizacija

1. Introduction

One of the potential Cu-Ni-based lead-free systems for high temperature application is the Bi-Cu-Ni system. This system was one of the topic system in the actual COST MP0602 "HISOLD" project [1] and has been described in two recent references [2,3]. Gao et al. [2] investigated phase equilibria of the Bi–Cu–Ni system at 300, 400, and 500 °C using metallography and electron probe microanalysis on equilibrated alloys and diffusion couples, while Marković et al. [3] performed thermodynamic modeling of the Bi–Cu–Ni system using CALPHAD technique. The liquidus projection of investigated Bi-Cu-Ni system is given in Fig.1, according to Ref.[3].

Fig.1. Liquidus projection of investigated Bi-Cu-Ni system [3]



Having in mind the importance of knowledge of the Bi–Cu–Ni alloys for the understanding of the processes occurring during soldering and during operation of the soldered devices, the results of thermodynamic analysis and characterization of mentioned ternary alloys are presented in this paper.

2. Experimental

The composition of selected Bi-Cu-Ni alloys, from the section from bismuth corner with molar ratio Cu:Ni=1:1, are given in Table 1. These samples were experimentally investigated using DSC, SEM-EDX and electrical conductivity measurements.

Table 1. Composition and masses of investigated BiCuNi samples

Section	Sample	Molar content		
		xBi	xCu	xNi
Cu:Ni=1:1	A1	0.100	0.450	0.450
	D1	0.400	0.300	0.300
	J1	0.900	0.050	0.050

The samples were prepared by induction melting of metals with purity higher than 99.99%, under argon atmosphere. The alloy samples were homogenized at 800 °C for several hours under argon atmosphere and then slowly cooled to room temperature. The total mass losses of the prepared ingots were less than 1 mass%.

The DSC measurements were performed on a SDT Q600 (TA instruments) device. Alumina crucibles were used and measurements were performed under flowing argon atmosphere and heating rate 5 °C /min.

SEM analysis was done using JEOL JSM 6460 apparatus with energy dispersive spectrometry, EDS (Oxford Instruments).

Electrical conductivity was measured using three series of measurements on the standard apparatus SIGMATEST 2.069 (Foerster).

The samples were prepared without etching agents application for structure development.

3. Theoretical Fundamentals

The basic equations of general solution model [4,5] are given as follows:

$$G^E = x_1x_2 (A_{12}^0 + A_{12}^1 (x_1-x_2) + A_{12}^2 (x_1-x_2)^2) + x_2x_3 (A_{23}^0 + A_{23}^1 (x_2-x_3) + A_{23}^2 (x_2-x_3)^2) + x_3x_1 (A_{31}^0 + A_{31}^1 (x_3-x_1) + A_{31}^2 (x_3-x_1)^2) + fx_1x_2x_3 \quad \dots (1)$$

where A_{ij}^0 , A_{ij}^1 , A_{ij}^2 are parameters for binary system "ij" independent of composition, only relying on temperature, which have been used in the regular type equation:

$$G_{ij}^E = X_iX_j (A_{ij}^0 + A_{ij}^1 (X_i - X_j) + A_{ij}^2 (X_i - X_j)^2 + \dots + A_{ij}^n (X_i - X_j)^n) \quad \dots (2)$$

where X_i and X_j indicate the mole fraction of component "i" and "j" in "ij" binary system. The function f is the ternary interaction coefficient expressed by [4,5]

$$f = (2\xi_{12} - 1)\{A_{12}^2 ((2\xi_{12} - 1)x_3 + 2(x_1-x_2)) + A_{12}^1\} + (2\xi_{23} - 1)\{A_{23}^2 ((2\xi_{23} - 1)x_1 + 2(x_2-x_3)) + A_{23}^1\} + (2\xi_{31} - 1)\{A_{31}^2 ((2\xi_{31} - 1)x_2 + 2(x_3-x_1)) + A_{31}^1\} \quad \dots (3)$$

where ξ_{ij} are the similarity coefficients defined by η_i called the deviation sum of squares:

$$\xi_{ij} = \eta_i / (\eta_i + \eta_j) \quad \dots (4)$$

where

$$\begin{aligned} \eta_I &= \int_{X_i=0}^{X_i=1} (G_{12}^E - G_{13}^E)^2 dX_1 \\ \eta_{II} &= \int_{X_i=0}^{X_i=1} (G_{21}^E - G_{23}^E)^2 dX_2 \\ \eta_{III} &= \int_{X_i=0}^{X_i=1} (G_{31}^E - G_{32}^E)^2 dX_3 \quad \dots (5) \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} X_{1(12)} &= x_1 + x_3\xi_{12} \\ X_{2(23)} &= x_2 + x_1\xi_{23} \\ X_{3(31)} &= x_3 + x_2\xi_{31} \quad \dots (6) \end{aligned}$$

In all given equations [4,5], G^E and G_{ij}^E correspond to the integral molar excess Gibbs energies for ternary and binary systems, respectively, while x_1 , x_2 , x_3 correspond to the mole fraction of components in investigated ternary system.

4. Results and Discussion

The thermodynamic calculation in ternary Bi-Cu-Ni system was performed along the line of a constant Cu:Ni molar ratio of 1:1 at temperature of 1273K.

Starting data for the calculation according to general solution model [4,5] were taken from COST 531 Thermodynamic Database [6], including thermodynamic data for the binary systems Bi-Cu, Cu-Ni and Bi-Ni. The Redlich-Kister parameters (in J/mol) for the liquid phase of the constitutional binaries in the investigated Bi-Cu-Ni system are presented in Table 2.

Table 2. Redlich-Kister parameters for the liquidus phase of constitutional binaries

System	Bi-Cu	Cu-Ni	Bi-Ni
A_{ij}^0 (T)	23844.75-9.84341*T	12048.61+1.29893*T	-6440+13.288*T
A_{ij}^1 (T)	-1260.32-1.19289*T	-1861.61+0.94201*T	-11315-1.457*T
A_{ij}^2 (T)	0	0	0

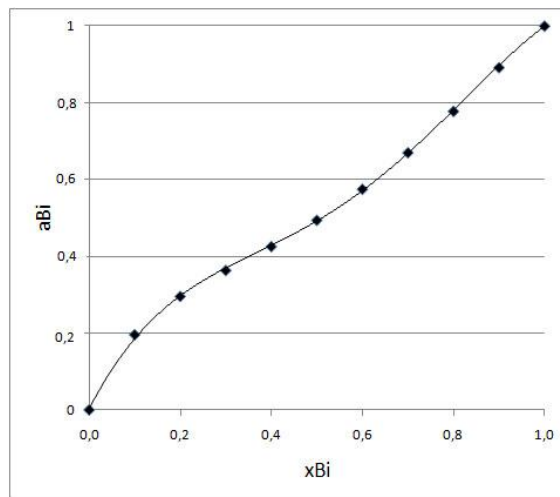
Based on given starting data, similarity coefficients were determined according to the procedure of general solution model [4,5] and their values are as follows: $\xi_{\text{Bi-Cu}} = 0.854$, $\xi_{\text{Cu-Ni}} = 0.144$ and $\xi_{\text{Ni-Bi}} = 0.505$.

Further calculation was carried out for selected alloys in selected section in the Ni-Cu-Ni ternary system at investigated temperature of 1273K, according to the fundamentals of general solution model [4,5], given by Eqs.(1-6). The results of thermodynamic predicting, including integral molar Gibbs excess energy and calculated bismuth activities at the temperature of 1273K, are given in Table 3 and Fig.2, respectively.

Table 3. Integral molar Gibbs excess energies, G^E at investigated temperature of 1273K

Section	T, K	Integral molar Gibbs excess energies, G^E (in J/mol)								
		$x_{\text{Bi}}=0.1$	$x_{\text{Bi}}=0.2$	$x_{\text{Bi}}=0.3$	$x_{\text{Bi}}=0.4$	$x_{\text{Bi}}=0.5$	$x_{\text{Bi}}=0.6$	$x_{\text{Bi}}=0.7$	$x_{\text{Bi}}=0.8$	$x_{\text{Bi}}=0.9$
Cu:Ni=1:1	1273	3979	4147	4000	3607	3039	2364	1654	976	402

Fig.2. Dependence of a_{Bi} calculated by GSM, on bismuth content at 1273K



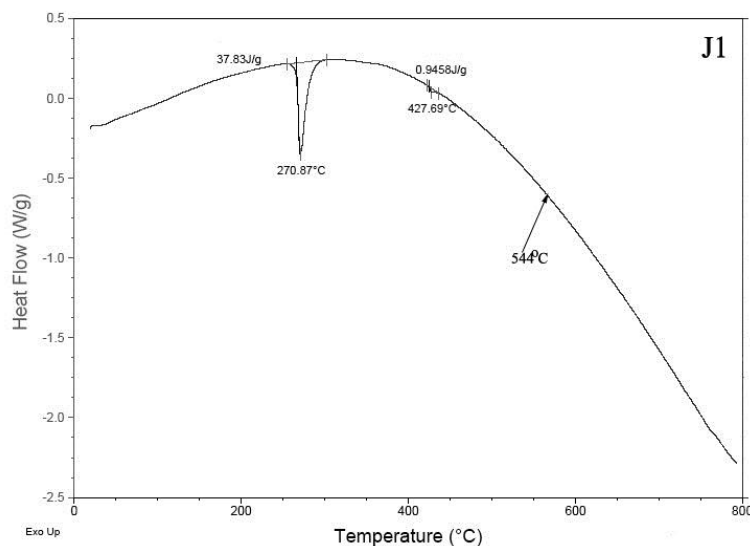
As can be seen from Table 3, the values of integral molar Gibbs excess energies are varying in the interval from +4 kJ/mol to +0.4 kJ/mol, where positive values are typical for the section with Cu:Ni=1:1 in whole concentration range. Also, it may be noticed that a deviation from Raoult law is presented in the investigated section, showing a change from strongly positive to slightly positive behavior at bismuth content near to equiatomic composition.

The results of thermal analysis, performed using DSC and measured during the heating stage, are presented in Table 4 and Fig.3 for the sample J1.

Table 4. The results of DSC measurements (for sample J1 taken from [3])

Sample (composition in at.%)	Temperature, °C	
	Phase transitions	Liquidus
A1 - Bi10Cu45Ni45	349,620	1243
D1 - Bi40Cu10Ni10	410,505,620	1005
J1 - Bi90Cu5Ni5	270, 427	544

Figure 3. Characteristic DSC curve for the sample J1



Obtained endothermic peaks for investigated samples in Bi-Cu-Ni system indicate to characteristic transition and liquidus temperatures.

The results of SEM-EDS are presented in Fig.4 and Table 5.

Fig.4. Characteristics SEM microphotographs of investigated samples

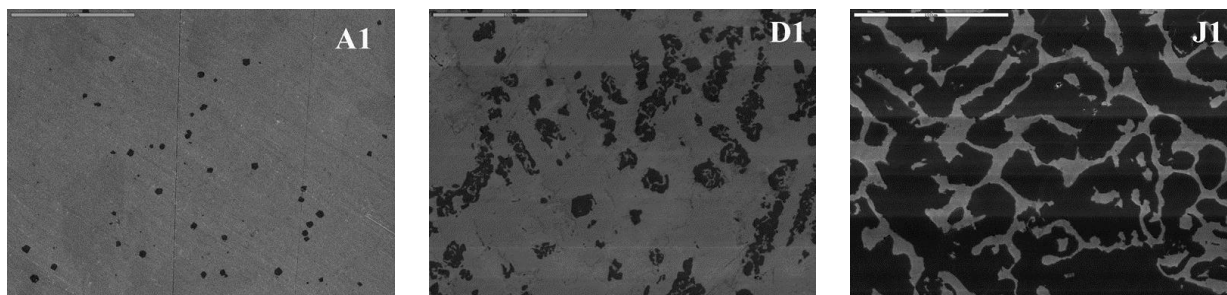


Table 5. The results of EDS analysis

Sample	Present phase	
	Light	Dark
A1	BINi	FCC_A1
D1	BINi, Bi3Ni	FCC_A1
J1	Bi3Ni, RHOMBO_A7	FCC_A1

According to its crystallographic data, given in [7], the Bi–Cu–Ni system consists of five phases: liquid, RHOMBO_A7 (Bi), FCC_A1 (Cu,Ni), BiNi and Bi₃Ni. Structural analysis done using SEM-EDS method confirmed the existence of all given phases in this ternary system. So, dark phase in all investigated samples is related to Cu-Ni-based FCC_A1 phase, while light phase is related to Bi-Ni-based phases BINI, BI3NI and Bi-based RHOMBO_A7 phase.

The results of electrical conductivity measurements – given for three measured series and determined average values, are shown in Table 6. It can be noticed that increase of bismuth content influences decrease in electrical conductivity for all samples in the investigated section.

Table 6. The results of electrical measurements

Sample	Electrical conductivity (MS/m)			
	I series	II series	III series	Average value
A1	1,678	1,675	1,681	1,678
D1	1,173	1,172	1,173	1,173
J1	0,786	0,791	0,789	0,789

5. Conclusion

The results obtained by thermodynamic analysis using general solution model and experimentally obtained results of DSC, SEM-EDS and electroconductivity measurements present a contribution to the better knowledge of thermodynamic, thermal, structural and electrical properties of Bi-Cu-Ni alloys as new potential lead-free solder material for high temperature application.

6. Acknowledgement

This paper was done in the frame project N^o172037 by Ministry of Science and Technological Development of the Republic of Serbia. Also, these results are part of research done under the COST Action MP 0602 "Advanced Solder Materials for High Temperature Application".

7. References

- [1] <http://cost602.ipm.cz/>
- [2] Gao, F., Liu, X., Takaku, Y., Ohnuma, I., Ishida, K. *J. Mater. Res.*, 2009, 24, 2644-3652
- [3] Marković, B., Živković, D., Vrešćal, J., Manasijević, D., Minić, D., Stajić-Trošić, J., Todorović, R. *Calphad*, 2010, 34(3) 294-300
- [4] Chou, K. C. *Calphad*, 1995, 19(3) 315-320
- [5] Chou, K. C., Li, W. C., Li, F., He, M., *Calphad*, 1996, 20, 395-399
- [6] COST531 Thermodynamic Database, Vs.3.0 (2008).
- [7] Dinsdale, A., Watson, A., Kroupa, A., Vrestal, J., Zemanova, A., Vizdal, J. *COST Action 531 - Atlas of Lead free soldering*: COST office, Brussels, 2008, pp. 124.



RELATION BETWEEN SYNTHESIS CONDITIONS, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF SILVER –TIN OXIDE ELECTRICAL CONTACT MATERIALS

UTICAJ USLOVA SINTEZE NA MIKROSTRUKTURU I SVOJSTVA ELEKTROKONTAKTNOG MATERIJALA NA BAZI Ag-SnO₂

Vladan Ćosović¹, Nadežda Talijan¹, Dragana Živković², Ljubiša Balanović²

¹*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, 1100 Belgrade, Serbia,*

²*Technical Faculty Bor, University of Belgrade, VJ 12, 19210 Bor, Serbia,*

¹ *Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu Njegoševa 12, 1100 Beograd, Srbija,*

² *Tehnički fakultet Bor, Univerzitet u Beogradu, VJ 12, 19210 Bor, Srbija,*

Abstract

Over the years silver-tin oxide composites have emerged as an environmentally friendly substitute for the silver-cadmium oxide contact materials for switchgear applications such as relays, contactors, circuit breakers, switches, etc. The presented work covers the part of the experimental investigation of relation between synthesis conditions, microstructure, electrical and mechanical properties of the electrical contact materials based on Ag-SnO₂ with 8, 10, and 12 mass% SnO₂. The influence of small addition of In₂O₃ (2.9 mass%) on the dispersion of main oxide SnO₂ in silver matrix and consequently on improvement of electrical and mechanical properties was discussed as well. It was found that synthesis conditions have considerable influence on the improvement of mechanical and electrical properties and that small addition of In₂O₃ to Ag-SnO₂ has caused foremost improvement of mechanical properties while keeping the good values of electrical conductivity.

Key words: electrocontact materials, silver-tin oxide composite, electrical and mechanical properties

Izvod

U novije vreme elektrokontaktne materijali na bazi Ag-SnO₂ kompozita su se pojavili kao ekološki prihvatljiva alternativa za konvencionalne elektrokontaktne materijale na bazi Ag-CdO, za primenu u različitim tipovima elektrokontaktora (sklopki), releja, prekidača, itd. Rezultati prikazani u ovom radu predstavljaju deo eksperimentalnih istraživanja uticaja uslova sinteze na mikrostrukturu, električna i mehanička svojstva elektrokontaktne materijale na bazi Ag-SnO₂ sa sadržajem SnO₂ od 8, 10 i 12 mass%. Eksperimentalno je analiziran i diskutovan uticaj dodatka In₂O₃ (2.9 mass%) na disperziju glavnog oksida SnO₂ u srebrnoj matrici, a time i na poboljšanje električnih i mehaničkih svojstava. Utvrđeno je da uslovi sinteze imaju znatan uticaj na poboljšanje električnih i mehaničkih svojstava, kao i da je dodatak male količine In₂O₃ uticao pre svega na unapređenje mehaničkih svojstava uz zadržavanje zahtevanih vrednosti električne provodljivosti.

Ključne riječi: elektrokontaktne materijali, Ag-SnO₂ kompozit, električna i mehanička svojstva

Introduction

For many years silver cadmium oxide (Ag-CdO) has been the preferred material for electrical contacts used in different low-tension devices of contactors type due to its outstanding functional properties [1,2]. Taking into account the toxicity of CdO and strict EU regulations [3] regarding the use of toxic and hazardous materials current investigations of electrical contact materials are directed towards replacement of CdO with non toxic oxide dispersed in silver matrix in order to obtain new electrical contact materials with less harmful impact on the environment. The main properties required for such contact materials are a high hardness to avoid erosion and an excellent electric conductivity and physical properties that favor extinction of the electrical arc when switching off contact [4,5] as well as good processing capabilities [6]. One of the most promising materials i.e. material with the most favorable properties is Ag-SnO₂ [7]. Similar to Ag-CdO contact materials, Ag-SnO₂ composites are mainly produced by powder metallurgy techniques [8]. It is known that antiwelding behavior and wear resistance of silver-tin oxide composites can be improved by uniform dispersion of the metal oxide phase particles in soft silver matrix [9]. Furthermore, addition of small amounts of In₂O₃, Bi₂O₃, CuO and WO₃ [10,11] could increase dispersion of main oxide (SnO₂) in silver matrix and improve sinterability which could consequently lead to improvement of electrical and mechanical properties.

The presented work covers the part of the experimental investigation of relation between synthesis conditions, microstructure, electrical and mechanical properties of the electrical contact materials based on Ag-SnO₂ with different SnO₂ content. The influence of addition of small amount of In₂O₃ on the dispersion of main oxide SnO₂ in silver matrix and therefore on improvement of electrical and mechanical properties was discussed as well.

Experimental

Studied electrical contact materials based on Ag-SnO₂ with 8, 10, and 12 mass% of SnO₂ and Ag-SnO₂ with small addition of In₂O₃ (2.9 mass%) were produced by powder metallurgy (PM) method from pure powders (Ag - 99.9%, SnO₂ - 99.9%, In₂O₃ - 99.99%) according to technological procedure presented in Fig. 1.

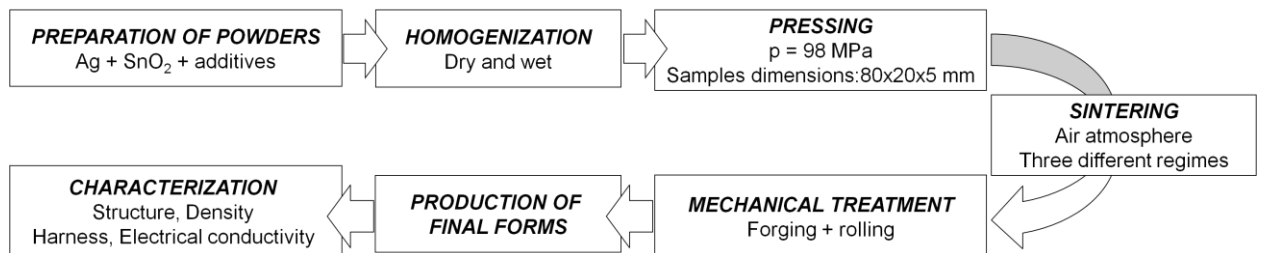


Fig. 1. - Technological procedure of production of investigated materials by PM method

The silver powder was obtained by chemical synthesis route while SnO₂ and In₂O₃ powders are the commercial powders produced by Merck. Since the starting powders were in the form of agglomerates consisting of very fine submicron particles, homogenization both wet and dry was done in several steps. Uniformity of the obtained mixtures was controlled using SEM. The samples were pressed into 80×20×5 mm plates by hydraulic press under the pressure of 98 MPa in a steel dye. In order to provide good bond between the contact material and contact holder by soldering, about 25% of the total thickness of the electrical contact, on the side facing the holder, should not contain metal oxide i.e. should only contain pure silver matrix. The samples were sintered in electro-resistive oven with programmable digital temperature controller with the accuracy ±1°C in the air atmosphere. The applied sintering regimes are presented on Fig. 2.

After sintering, the samples were forged and hot rolled with the low degree of reduction to the final thickness of 2 mm. Microstructure of the samples was observed on polished and etched cross-section surfaces using the metallographic light microscope Leica DM ILM.

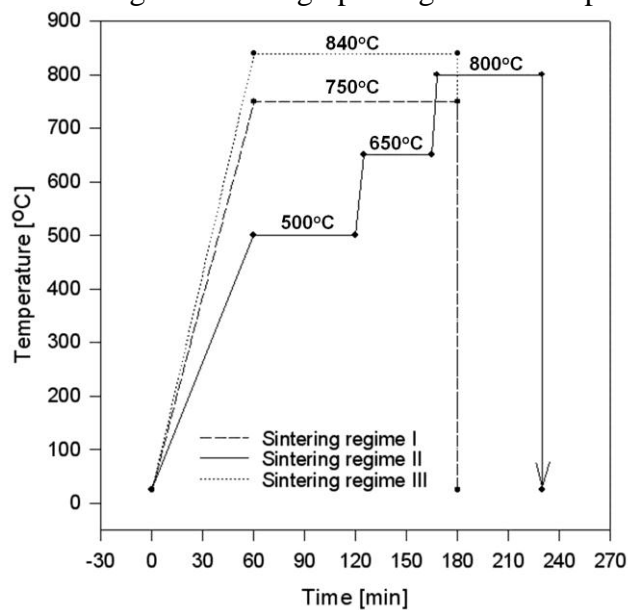


Fig. 2. - Applied sintering regimes in sintering process of investigated Ag-SnO_2 and $\text{Ag-SnO}_2 \text{In}_2\text{O}_3$ electrical contact materials

Density of the samples was determined by standard methods (ASTM B 311-93 (2002) e1). Vickers hardness (applying load of 5 kp) was measured after the applied sintering and mechanical treatment regimes. Electrical conductivity of the investigated materials was measured using Foerster SIGMATEST 2.069 eddy current instrument for measurements of electrical conductivity of non-ferromagnetic metals based on the complex impedance of the measuring probe, with the 8 mm probe.

Results and Discussion

Continuous microscopic control of the process of homogenization using SEM has shown that despite the agglomeration, due to very fine particles of the powders used, good uniformity of mixtures was obtained. This has provided reasonable values of density in the subsequent process of consolidation. SEM images of the Ag-SnO_2 (92:8) and $\text{Ag-SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ (87.8:9.30:2.90) mixtures that were used in investigation are presented in Fig. 3.

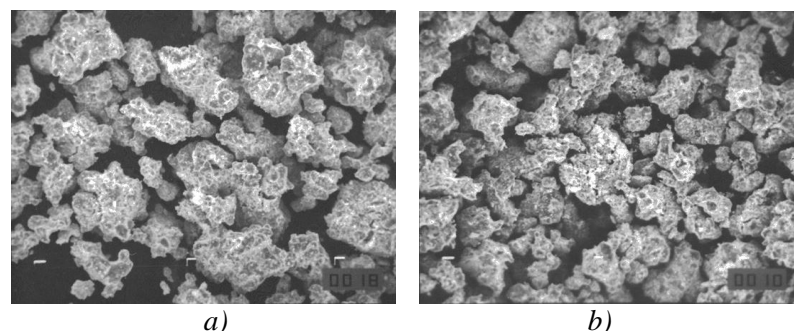


Fig. 3. - SEM images ($\times 500$) of a) Ag-SnO_2 , and b) $\text{Ag-SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ mixtures

Although, the Ag-SnO_2 (92:8) samples were sintered in three different regimes, fairly similar morphologies of the "net" type (distribution of the oxide in silver matrix in the net pattern) were obtained. Therefore, as an illustration of the obtained microstructures of the investigated electrical contact materials, metallographic images (polished cross-section surfaces)

of Ag-SnO₂ (92:8) with and without Ag layer after the applied sintering regimes and additional mechanical treatment are given in Fig. 4.

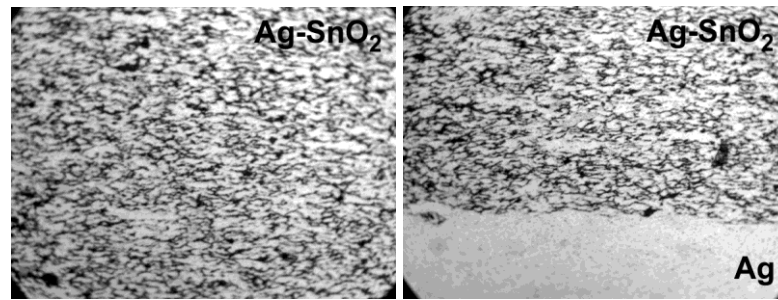


Fig. 4. - SEM image of the microstructures ($\times 500$) of Ag-SnO₂ (92:8) after sintering at regime III and additional mechanical treatment

Since the investigated electrical contact materials were produced from very fine powders, which have a high specific surface and good sinterability, the obtained microstructures were homogenous with low porosity.

The obtained microstructure of the investigated Ag-SnO₂In₂O₃ (87.8:9.30:2.90) electrical contact material with and without Ag layer after applied sintering regime II and consequent mechanical treatment are presented on Fig. 5.

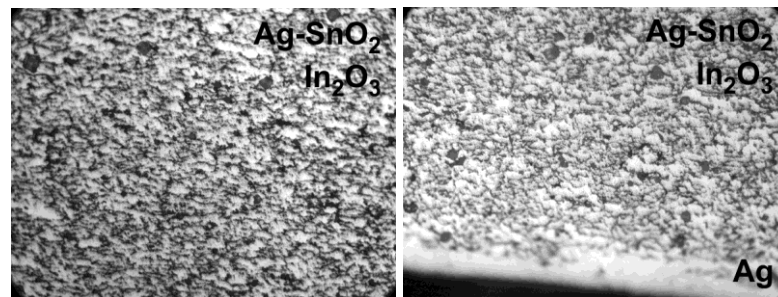


Fig. 5. - SEM image of the microstructures ($\times 500$) of Ag-SnO₂In₂O₃ (87.8:9.30:2.90) after sintering at regime II and additional mechanical treatment

From Fig. 4. and Fig. 5. it can be seen that the SnO₂ and In₂O₃ components are uniformly dispersed in silver matrix. Summarized experimental results of density, hardness and electrical conductivity measurements of investigated electrical contact materials in relation to sintering conditions and mechanical treatment regimes are presented in the Table 1.

Table 1. - Mean values of density, hardness and electrical conductivity of investigated electrical contact materials with corresponding sintering conditions and mechanical treatment regimes

Sample No.	Ag [mass%]	SnO ₂ [mass%]	In ₂ O ₃ [mass%]	Sintering regime	Density [g/cm ³]	Hardness [HV/5kp]	Electrical Conductivity [MS/m]
1	88.0	12.00	—	I	7.2	73.2	26.98
2	90.0	10.00	—	I	7.9	73.6	33.32
3	92.0	8.00	—	I	7.4	70.8	35.75
4	92.0	8.00	—	II	9.6	91.6	36.04
5	92.0	8.00	—	III	9.8	102.0	38.57
6	87.8	9.30	2.90	I	9.0	77.2	27.13
7	87.8	9.30	2.90	II	9.4	84.2	30.75

The presented experimentally obtained results of microstructural analysis and determined mean values of density, hardness and electrical conductivity of the investigated Ag-SnO₂ and Ag-SnO₂In₂O₃ electrical contact materials can be matched up to the mean values of the same characteristics of the Ag-CdO electrical contact materials [12-14]. Slightly higher hardness (HV 91.6) for the sample 4 (Ag-SnO₂ (92:8)) sintered at regime II compared to the Ag-SnO₂ (92:8) and Ag-SnO₂In₂O₃ (87.8:9.30:2.90) samples sintered at regime I can be observed. This can be explained by the enlargement of oxide grains and the increase of its concentration in the net walls due to the multi stage sintering regime and longer sintering time. Since the oxide has higher hardness in regard to silver matrix this can be the reason of the higher hardness of this sample in regard to the other two investigated electrical contact materials. It is obvious that the maximal values of density, hardness and electrical conductivity were obtained for the Ag-SnO₂ electrical contact material with 8 mass% of SnO₂ after sintering at 840°C for 2 hours (sintering regime III) and additional mechanical treatment. Good results of density and hardness and consequently electrical conductivity were achieved for the Ag-SnO₂ with addition of In₂O₃ (2.9 mass%) as well. It can be observed that the sample 6 (Ag-SnO₂In₂O₃ (87.8:9.30:2.90)) with comparable Ag content as sample 1 (Ag-SnO₂ (88:12) sintered at same regime (sintering regime I) has noticeably higher values of density, hardness and electrical conductivity. This is completely understandable, since the small amounts of In₂O₃ (or other additives like Bi₂O₃, CuO and WO₃) will increase dispersion of main oxide in silver matrix and the activation of sintering process [10,15]. This way the optimal microstructure can be obtained which would result in improvement of electrical and mechanical characteristics. By comparing properties of the samples 6 and 7 with the same composition and both with addition of In₂O₃ it is evident that sintering regime has significant role in improvement of mechanical and electrical properties.

Conclusions

Obtained microstructure characteristics and values of density, hardness and electric conductivity of the investigated Ag-SnO₂ and Ag-SnO₂In₂O₃ electrical contact materials are comparable to the same characteristics of the electrical contact materials based on Ag-CdO. By comparing of the obtained experimental results of investigation of Ag-SnO₂ electrical contact materials with different SnO₂ content, it can be observed that sintering regime has the significant influence on the improvement of mechanical and electrical properties. Maximal values of density, hardness and electrical conductivity were obtained for the Ag-SnO₂ electrical contact material with 8 mass% of SnO₂ after sintering at 840°C for 2 hours and additional mechanical treatment. It was experimentally confirmed that the addition of small amount of In₂O₃ to Ag-SnO₂ has caused foremost improvement of mechanical properties while keeping the good values of electrical conductivity. The same as for the samples without addition of In₂O₃ the sintering regime in this case as well has the major influence on the improvement of functional properties.

Acknowledgement

This work has been supported by the Ministry of Science of the Republic of Serbia (Project No. 172037).

References

1. Talijan N., Čosović V., Stajić-Trošić J., Grujić A., Živković D., Romhanji E., J. Mining and Metallurgy, 2007, 43 B (2), 171 - 176
2. Talijan N., Stajić-Trošić J., Čosović V., Grujić A., Romhanji E., 10th International Research/Expert Conference, Trends in Development of Machinery and Associated Technology, TMT 2006, Barcelona-Lloret de Mar, Spain, 2006, pp. 361-364
3. EU Directive 2002/95/EC, Official Journal of the European Union, L37/19, 2003
4. Sakari K., Tsuji H., Tsuchiya T., in IEE (Ed.), Proceedings of the 28th Holm Conference on Electrical contacts, USA, Chicago, 1982, pp. 77.
5. Fechant L., Le contact électrique, Hermes, Paris, 1996.
6. Shen Y.S., Lattari P., Gardner J., Wiegard H., ASM Handbook, Powder Metal Technologies and Applications 7, 1998, pp. 1025
7. Nilsson O., Hauner F., Jeannot D., Proc. of the 50-th IEEE Holm Conf. on El. Contacts and the 22-nd Int Conf. On El. Contacts, 2004, p. 70
8. Weise W., Wolmer R., Braumann P., US Patent, 5798468 (1998)
9. Lorrain N., Chiffon L., Carry C., Delcroix P., Le Caër G., Mat. Sci. Eng. A, 2004, 367, 1-8
10. Lungu M., Gavrilu S., Canta T., Lucaci M., Enescu E.: Journal of optoelectronics and advanced materials, 2006, 8, 576-581
11. Leung C., Streicher E., Proc. of the 48-th IEEE Holm Conf. on El. Contacts, 2002, pp.21
12. Technical Documentation - METALOR
13. Technical Documentation – AMI DODUCO
14. Talijan N., Stajić-Trošić J., Čosović V., Grujić A., Romhanji E, Proc. of the 4th Balkan Conference on Metallurgy, Zlatibor, Serbia, 2006., pp. 445-450.
15. Wojtasik K., Missol W.: PM helps develop cadmium – free electrical contacts, Elsevier Ltd, 2004.



THE INFLUENCE OF AGGREGATE TO CEMENT RATIO ON CORROSION CAUSED BY ALKALI-SILICA REACTION (ASR) OF MORTARS AND CONCRETES PREPARED BY ERZENI RIVERBED AGGREGATES

Jozefita Marku¹, Kozeta Vaso²

¹ Department of Industrial Chemistry, University of Tirana, Albania

² Department of Chemistry, University of Tirana, Albania

markujoz@yahoo.com; kozeta_v@yahoo.it;

Abstract

Alkali Silica Reaction occurs during the service life of a mortar or concrete structure. This develops corrosion that causes internal and surface damages. Often it is visible only after several decades of good or satisfactory performance of concrete, and generally it seems to be harmless to the life of the structure, but in certain conditions, beside the surface deterioration, its manifestation, causes even the structure's characteristics deterioration.

There are many interacting factors that influence the ASR occurrence. Of great importance are those related to the concrete mix design.

Using Erzeni riverbed aggregates which result to be potentially active in high alkaline environment of cements (that are actually used in construction sector in Albania), the aim of this study is the evaluation of aggregate to cement ratio influence to the expansion and performance of concrete samples.

The accelerated and long term tests as well the physico-mechanical ones, showed that the use of low aggregate to cement ratios, give concrete mix with high susceptibility to corrosion caused by Alkali – Silica Reaction.

Key words: Alkali Silica Reaction, concrete, aggregate to cement ratio, expansion

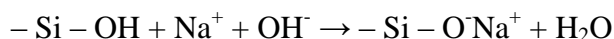
Introduction

Alkali Silica Reaction (ASR) is a particular kind of chemical reaction that happens within a mortar and a concrete mix, involving alkali-hydroxides, usually derived from the alkalis present in the cement and reactive forms of silica present within aggregate particles. The reaction is more severe in the concrete pore fluids where alkali concentrations are higher.

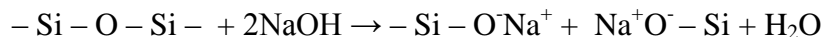
The reactive forms of silica, even when are only a minor mineral component of the aggregate, combined with a cement of high content of alkalis can be the resource of the ASR occurrence.

This reaction produces an expansive gelatinous product that can develop sufficient swelling pressure to crack and disrupt concrete.

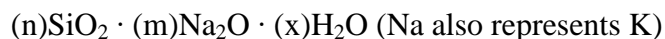
Powers and Steinour explained the hydration of silica, being catalyzed by the presence of hydroxide ions in cement paste, as follows:



where the hydroxyl reacts with the silanol ($-\text{Si}-\text{OH}$) groups. At high hydroxyl concentrations, the hydroxyl also attacks the stronger siloxane bridging bonds ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) with the following result:



The open structure of amorphous or glassy silica is much more readily attacked by OH^- than is crystalline silica, with its SiO_2 strongly bound in an orderly crystalline lattice, particularly quartz. The product of the above reaction is alkali-silica gel,



which has an exceptional swelling capability that may cause expansion and cracking in concrete.

The swelling pressures produced by the gel induce the formation of micro cracks close to the reaction's sites, and these micro cracks propagate and coalesce to produce cracking within the cement paste of the concrete and thus the overall expansion of the structural element is affected.

It is commonly observed that once cracking had developed, these cracks provide access to the interior of the concrete and allow other deleterious mechanisms to operate. Leaching by percolating water, often with the precipitation of calcium carbonate on surfaces, is common occurrence.

The replacement of gel by ettringite has also been observed in cracks, together with the development of secondary coarsely crystalline ettringite and secondary developments of portlandite in the surrounding cement paste. So, the more susceptible part of concrete, which is more prone to continual cracking, is the surrounding cement paste near the active aggregate grains.

In contrast, the hydration of the Portland cement clinker phases C_3S , C_2S , etc. causes the creation of the cement gel $\text{C}-\text{S}-\text{H}$, or $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, or alike (jennite- or tobermorite-like) that are accompanied by liberation of portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, but these gels have no capacity to imbibe water and expand like the alkali-silica gel.

Experimental part

Mortar prisms (4x4x16 cm) are prepared with an aggregate sample from Erzeni riverbed (sand fraction, 0÷5 mm). The sand is washed to eliminate the clay adhered in its particles, the organic matter and the soluble salts (chloride and sulphates), which might influence on performance of prepared mortars.

The water extract of washed sand had this composition: organic matter 0, chloride 6.39 mg/100 g sand, sulfate 12.06 mg/100 g sand.

Clinker with 5% gypsum is used for the mortar preparation. The Portland cement was ground into powder with specific surface of 3887 cm^2/gr .

In all experimental work, the cementing material used is the mix of Portland cement with 30% copper slag. The slag is waste from one of Copper Plants in Albania. The slag was ground into powder with specific surface similar with that of Portland cement.

In the Figure 1 are shown the chemical contents of the aggregate, slag and Portland cement. $\text{N}_2\text{O}_{\text{eq}}$ is calculated using the expression:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} (\%) = \text{Na}_2\text{O} (\%) + (62.0/94.2) \times \text{K}_2\text{O} (\%) = \text{Na}_2\text{O} (\%) + 0.658 \times \text{K}_2\text{O} (\%).$$

The mortars are prepared with distilled water.

Tests, for the evaluation of the expansion of mortars, are carried out according to the Italian Standard UNI 8520-22 "Determination of potential reactivity of aggregates in presence of alkali", 1999.

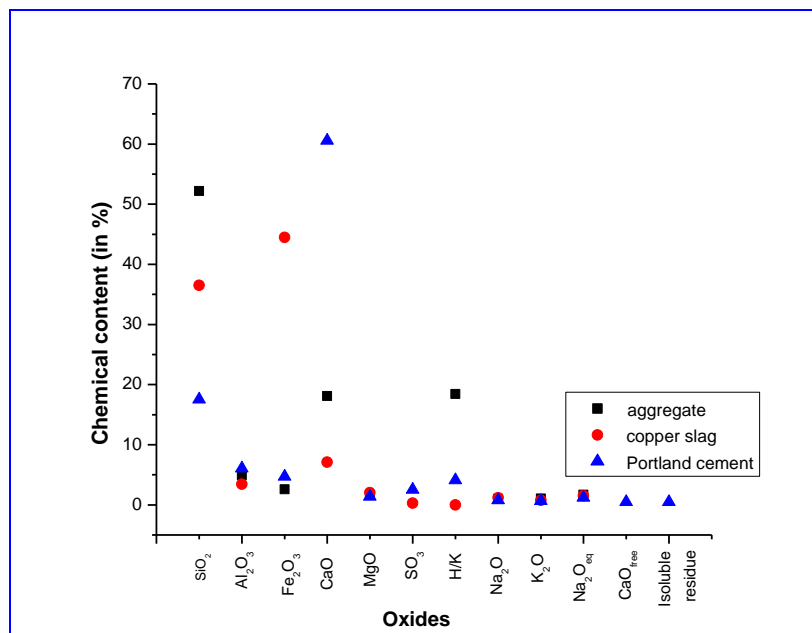


Figure 1: Chemical contents of Erzeni aggregate, slag and Portland cement

In the first stage of the experiments, is determined the potential alkali-silica reactivity of the aggregate. Since petrographic examination of the aggregate showed that it had about 2 % chert (a reactive mineral in which predominate microcrystalline chalcedony and porous opaline silica, with variable percent of cryptocrystalline quartz), the accelerated expansion testing of control mortar prisms are carried out. The mortar prisms prepared and treated according to this Standard are called control samples (A₀). The average expansion of these prisms, after 14 days of exposure to the sodium hydroxide 1N solution at 80° C, was 0.162 %. Since this expansion was at the uncertainty zone (0.1-0.2%), the long-term expansion test was carried out, too. After these test, the expansion was 0.12%, that is beyond the limit of 0.08% set by the Standard used. Therefore, the aggregate sample was considered as potentially reactive.

In the second stage of the study, this aggregate is used to determine the influence of aggregate to cement ratio in the occurrence of ASR phenomenon as well as in the physico-mechanical performance of hardened mortars treated as above.

Besides the aggregate to cement ratio of 2.25, recommended by the standard, other ratios under and above this value are used (1.85 and 2.65). The mortar mix designs are shown in Table 1.

The expansions of mortar prisms with different values of aggregate to cement ratio are compared with the expansions of control mortar samples. The compression and tensile strengths for mortar prisms treated in accelerated and long term expansion tests are measured too. This is done in order to evaluate the influence of the test conditions in physico-mechanical performance of hardened mortars prepared with different mortar mix designs. Also are measured the compression and tensile strengths of mortar prisms hardened in natural environment (in distilled water at room temperature) at 7th, 28th and 90th day.

Results

Below are shown, graphically, the results of accelerated tests and long-term expansion tests for all mortar prisms prepared with different mix designs.

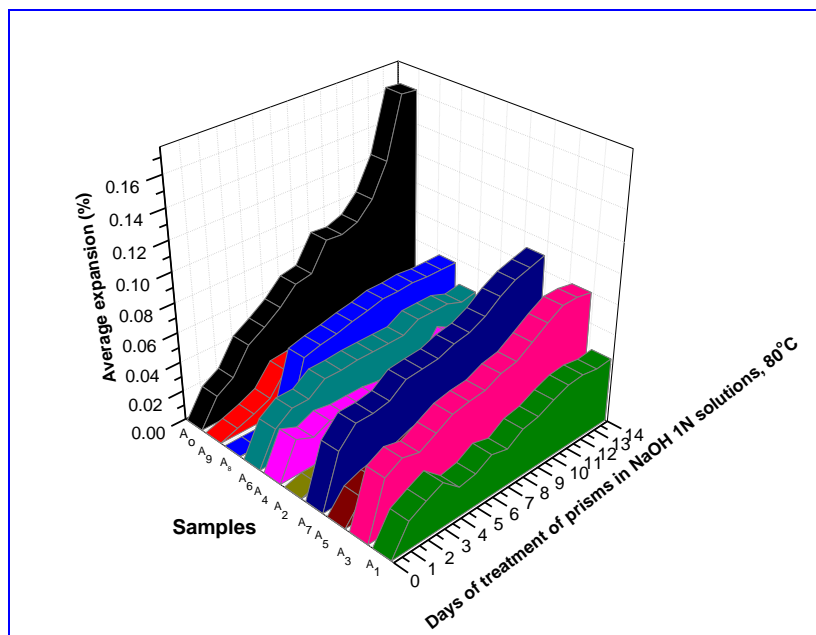


Figure 2: The average daily length change of treated prisms in accelerated tests

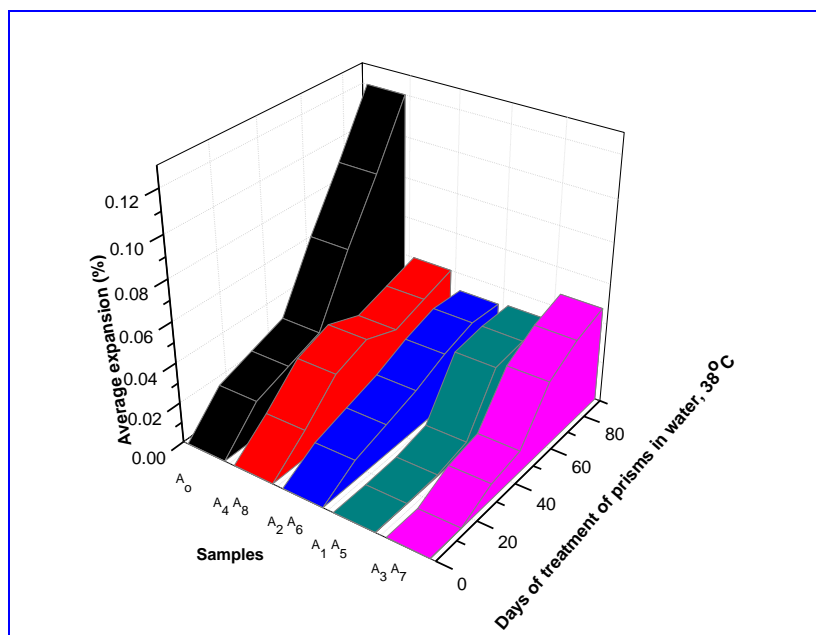


Figure 3: The results of long –term tests for all mortar prisms

In the Table 1 are shown the final results of the expansion accelerated tests as well as the tensile strength S_{28}/t and the compression strength S_{28}/c at 28th day.

In the Table 2 are shown the final results of the expansion long term tests as well as the tensile strength S_{90}/t and the compression strength S_{90}/c after 3 months.

Table 1: Results of the expansion accelerated tests and mechanical strengths at 28th day

Number of tests	Samples	Water to cement ratio	Concentration of NaOH solution	The content of slag in cement (in %)	Aggregate to cement ratio	28-days strength (in MPa)					Change in strength (in %)	
						Hardened in natural environment		After accelerated tests			S_{28}/t	S_{28}/c
						S_{28}/t	S_{28}/c	S_{28}/t	S_{28}/c	The final expansion (In %)		
1	A ₁	0.44	0.8	30	1.85	10.64	40.72	12.41	50.09	0.043	+16.6	+20.0
2	A ₂	0.44	0.8	30	2.65	6.95	33.06	7.99	39.60	0.031	+15.0	+19.7
3	A ₃	0.5	0.8	30	1.85	7.99	33.13	9.30	36.90	0.080	+16.3	+11.3
4	A ₄	0.5	0.8	30	2.65	6.40	31.74	7.36	34.99	0.033	+15.0	+10.2
5	A ₅	0.44	1.2	30	1.85	10.64	40.72	8.84	48.19	0.058	+16.9	+18.3
6	A ₆	0.44	1.2	30	2.65	6.95	33.06	7.87	37.91	0.043	+13.3	+14.6
7	A ₇	0.50	1.2	30	1.85	7.99	33.13	9.20	36.83	0.090	+15.1	+11.1
8	A ₈	0.50	1.2	30	2.65	6.40	31.74	7.17	35.04	0.057	+12.0	+10.4
9	A ₉	0.47	1	40	2.25	7.42	26.39	11.44	39.35	0.031	+50.1	+49.1
10	A ₀	0.47	1	0	2.25	10.05	44.20	7.81	42.57	0.162	-22.3	-3.69

Table 2: Results of the expansion long term tests and mechanical strengths at 90th day

Number of tests	Samples	Water to cement ratio	The content of slag in cement (in %)	Aggregate/cement ratio	90-days strength (in MPa)					Change in strength (in %)	
					Hardened in natural environment		After long term tests (3 months)			S_{90}/t	S_{90}/c
					S_{90}/t	S_{90}/c	S_{90}/t	S_{90}/c	The final expansion (In %)		
1	A ₁	0.44	30	1.85	11.54	61.3	8.75	48.35	0.032	-24.2	-21.1
2	A ₂	0.44	30	2.65	7.85	54.76	5.89	42.32	0.031	-24.9	-22.7
3	A ₃	0.50	30	1.85	10.49	51.45	7.95	37.31	0.047	-24.2	-27.5
4	A ₄	0.50	30	2.65	9.30	47.56	6.95	35.83	0.040	-25.3	-24.7
5	A ₅	0.44	30	1.85	11.54	61.30	8.75	48.35	0.032	-24.2	-21.1
6	A ₆	0.44	30	2.65	7.85	54.76	5.89	42.32	0.031	-24.9	-22.7
7	A ₇	0.50	30	1.85	10.49	51.45	7.95	37.31	0.047	-24.2	-27.5
8	A ₈	0.50	30	2.65	9.30	47.56	6.95	35.83	0.040	-25.3	-24.7
9	A ₀	0.47	0	2.25	12.00	62.45	8.11	44.45	0.120	-32.4	-28.8

Discussion and conclusions

The results for the four mixing combinations (A₁ and A₂, A₃ and A₄, A₅ and A₆, A₇ and A₈) show that the expansion caused by ASR reaction is increased as the aggregate to cement ratio is decreased. So, the increase of percentage of cement in the concrete increases the risk of RAS

manifestation and consequently increases the risk of the degrading of concrete structure and its mechanical characteristics.

From the experiments results shown in Table 1 it is noticed that with the decrease of aggregate to cement ratio, the mechanical strength of mortar prisms (except for sample A₀) treated at the accelerated tests are increased.

The degree of the influence of RAS manifestation in physical and mechanical characteristics of concrete samples used in our experiments is assessed considering that, during the aging simulation of concrete samples, several processes are developed in a different way compared with natural aging.

For stimulation and acceleration of Alkali-Silica Reaction, the accelerated tests of expansion, are carried out in 80°C. In these conditions, in all mixes where cementing material with 30% copper slag is used, the pozzolanic action of copper slag have highly influenced in the increase of mechanical strength of treated prisms, because as it is known the pozzolanic reactions are highly stimulated by the increase of temperature.

So, in the conditions of accelerated tests, there are two trends: the decrease of mechanical strengths due to the ASR phenomenon, and the increase of mechanical strengths due to the use of copper slag, acting as pozzolana.

The mechanical strengths of prisms of mixes A₀, with 0% copper slag, and A₉, with 40% copper slag, are a clear evidence of these two trends because after the treatment in the accelerated test conditions (80°C), the tensile strength and the compression strength are decreased with 22.3% and 3.69% for A₀ prisms, and are increased with 50.1% and 49.1% for A₉ prisms, respectively.

The values of mechanical strengths after the long term tests indicate that, with the increase of the expansion due to ASR, the mechanical strengths of treated prisms are highly decreased.

The temperature of 38°C used in long term tests, does not influence much in the stimulation of the pozzolanic action of slag.

Since the samples with lower aggregate to cement ratios (higher quantity of cement) have higher values of expansion, it leads to the conclusion that, in a hardened mortar, the cement paste is the component which is more prone to the ASR occurrence and its negative consequences.

So, in the mortar mixes prepared with potentially alkali active aggregates (as those of Erzen riverbed), an optimum aggregate to cement must be used, considering the durability of concretes and mortars, as well as their mechanical performance.

References

1. West G. *Alkali-Silica Reaction in concrete roads and bridges*, Thomas Telford Publications, London, 1996, pp 9-20
2. Swamy R. N. *The Alkali – Silica Reaction in concrete*, Blackie and Son Ltd, USA, 1992, pp 10-15
3. Okada K. Nishibayashi S., Kawamura M. *Alkali Aggregate reaction*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, England, 1989, pp 18-22
4. Hobbbs D.W. *Alkali Silica Reaction in concrete*, Thomas Telford Ltd, London, 1988, pp 33-45.
5. Dodson H. V. *Alkalies in concrete*, American Society for Testing and materials, 1998, pp 8-15
6. Marku J. *Alkali-Silica Expansion Potentiality of Erzeni Riverbed Aggregates and the Risk of Corrosion in Concretes produced with them*, PhD Theses, University of Tirana , 2006
7. Marku J. *Influence of the concrete mix design on Alkali-Silica Reactivity (ASR)*, International Conference of BENA, Ballkan Environmental Association, (Pollution management and environmental protection), Tirana, 2009



CHARACTERIZATION OF SINTERED CERAMIC FROM FLY ASH

КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА СИНТЕРУВАНА КЕРАМИКА ОД ЛЕБДЕЧКА ПЕПЕЛ

Biljana Angjusheva, Emilija Fidancevska, Ranko Adziski, Vojo Jovanovski

Faculty of Technology and Metallurgy, University "Ss Cyril and Methodius"
Skopje, Republic of Macedonia

Технолошко-металуришки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ Скопје
e-mail: biljana@tmf.ukim.edu.mk

Abstract

Four types (FA1-FA4) of fly ash and one from collection zone (CZ) from power plant REK Bitola, Republic of Macedonia are extracted and used to investigate the sintering behavior of ashes. For this purpose samples were formed through a process of consolidation, pressing at 266 MPa and certain amount of organic binder. Sintering behavior of the compacts was investigated in the temperature interval 950-1100°C, heating rate of 3 and 10 °/min. and isothermal time at the final temperature of 60 min. The X-ray diffraction analysis of the sintered compacts showed reduction of the amount of glassy phase, quartz (SiO₂) and anhydrite (CaSO₄) and formation of the new crystalline phases of anorthite (CaAl₂Si₂O₈) and diopside [Ca(Mg,Al)(Si,Al)₂O₆]. The microstructure of the samples were investigated by SEM. Technical coefficient of thermal expansion of the dense ceramic material was $\alpha = 6.7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. The mechanical properties of the compacts FA4 sintered at temperature of 1100 °C, heating rate of 10 °/min. were 170±2 MPa for compressive strength, bending strength 33±2 MPa and E-modulus 30±1 GPa. Porosity of the compacts was 5±2%, while density reached value was 2,30g/cm³. The water absorption in the corresponding specimens was 3±1%.

The obtained dense ceramics from fly ashes have potential to replace certain types of conventional ceramics manufactured from natural raw materials.

Key words: fly ash, consolidation, sintering, bending strength,

Извод

Четири типа на лебдечката пепел и една од колекционата зона од термоцентралата РЕК Битола се употребени за испитување на синтерионо однесување на пепелите. Пресуваните компакти беа синтерувани во температурен интервал 950-1100°C, брзина на загревање од 3 и 10 °/min. и изотермно време на финалната температура од 60 min. X-рау анализата на синтеруваниите компакти покажа редукција на количеството на стаклена фаза, кварц и анхидрид и формирање на нови кристални фази од анортит и диопсид. Микроструктурата на примероците беше испитана со СЕМ. Техничкиот коефициент на термичка експанзија на густите компакти беше $\alpha = 6,7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. Механичките својства на компактите FA4 синтерувани на температура од 1100 °C, брзина на загревање од 10 °/min. беше 170±2 МПа за компресионата јачина, јачина на свиткување 33±2 МПа и Е-модул 30±1 GPa. Порозноста на компактите беше 5±2%, а густината беше 2,30g/cm³. Добиената густа керамика од лебдечка пепел има потенцијал да замени одредени типови на конвенционалната керамика добиена од природните материјали.

Клучни зборови : лебдечка пепел, консолидација, синтерување, јачина на свиткување

Introduction

In recent years, there has been growing interest in environmental problems worldwide. Finding the solution for reuse of the industrial by-products materials is the main focus of the researchers. One of the by-products materials is coal fly ash obtained as a result of burning of coal in the thermal power plant. Fly ash containing large amount of Al_2O_3 , SiO_2 , CaO and other oxides can be a good material for the production of ceramics. Moreover fly ash is presented as a fine dust so it can be used in the production of ceramics with no pre-treatment. There has been considerable research on the production of ceramics materials from coal fly ash with the addition of the of natural raw materials or waste materials [1-3]. A. Zimmer et al. [4] utilized, in their studies traditional raw materials and fly ash in order to produce ceramic materials with satisfactory technological properties allowing production of ceramic tiles. S.Maitra et al. [5] investigate the possibilities for producing compacts from different ratio of fly ash and lime steam cured. There are a several reports for producing a porous structure from fly ashes and different additives [6-8]. However there has not been many reports for production of ceramic materials by using only coal fly ash. The aim of this study is to investigate the possibility of producing the ceramic materials only from coal fly ash.

Experimental

Subject of investigation were four types of fly ashes from thermal power plant REK Bitola, R.of Macedonia. Ashes were taken from different filter and one from the collected zone coded as FA1 to FA4 and from collected zone as CZ.

Chemical analysis was carried out by X-ray Fluorescence. Unburn carbon content was determined from the lost of ignition (LOI) on a dried sample heated at 900°C .

The phase analysis was performed on samples ground to $< 63\mu\text{m}$ by using a Philips X-ray diffraction unit (Model PV 105-1) operating at CuK_α - radiation at an accelerating voltage of 40 kV and current of 40 mA.

The morphology of the different fly ashes was examined by scanning electron microscope (Leica S 440I). The particle size distribution of the fly ashes was determined by sieving analyses (Retsch AS200). The densities of the powders were specified by pycnometer method. The specific surface area was defined using Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. (Micromerits ,Gemini)

The fly ash particles with dimensions lower than $63\mu\text{m}$ were pressed by uniaxial press (Weber Pressen KIP 100) at $P=266\text{ MPa}$. The green bars were dried 24 h at room temperature and 24 h at 110°C . Green density was calculated from weight to volume ratio of unfired samples.

Sintering was realized in the chamber furnace in the air atmosphere. The firing temperature and isothermal treatment at the final temperature were from 950 to 1100°C and 60 min, respectively. The heating rates were $3^\circ/\text{min}$ and $10^\circ/\text{min}$. All samples were cooled down in the furnace.

Bulk density of the sintered samples was determined from ratio of weight and volume of the ceramic bodies. Water absorption of fired samples was determined from the difference in dry mass m_{dry} and surface dry mass $m_{\text{sur,dry}}$ after immersion in cold water. Scanning electron microscopy (SEM) investigations were conducted at Leica S440I to observe the microstructure of the obtained samples.

Three point bending tester (Netzsch 401/3) with 30 mm span and 0,5 mm/min crosshead speed was used to determined bending strength of the dense specimens. Fired specimens were also tested for compressive strength (using Instron). Linear thermal expansion of the dense materials was determined with a dilatometer Netzsch 402E in the air atmosphere and temperature interval RT-650-RT, with heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Results and discussion

The chemical composition of the investigated waste materials is given in Table 1.

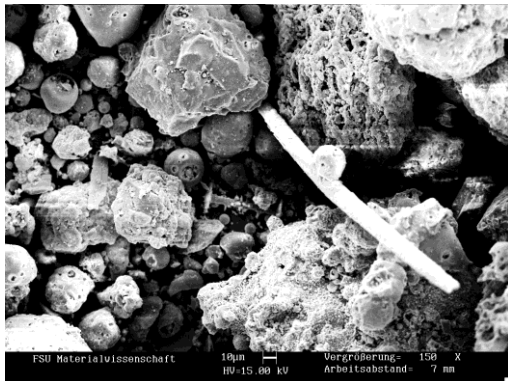
Table 1. Chemical composition of the fly ashes

Oxide	CZ [wt%]	FA1 [wt%]	FA2 [wt%]	FA3 [wt%]	FA4 [wt%]
SiO ₂	50,33	53,31	49,20	48,81	49,51
Al ₂ O ₃	18,59	19,92	18,78	17,81	17,62
Fe ₂ O ₃	7,71	7,68	7,72	7,80	7,91
CaO	13,76	10,74	13,23	14,31	13,77
MgO	3,05	2,70	3,04	3,39	3,36
Na ₂ O	1,07	0,84	0,78	0,70	0,69
K ₂ O	1,41	1,51	1,45	1,38	1,46
SO ₃	1,44	1,03	1,78	2,76	3,52
LOI	2,60	2,20	2,03	1,78	1,57
Σ	99,96	99,93	98,01	98,74	99,41

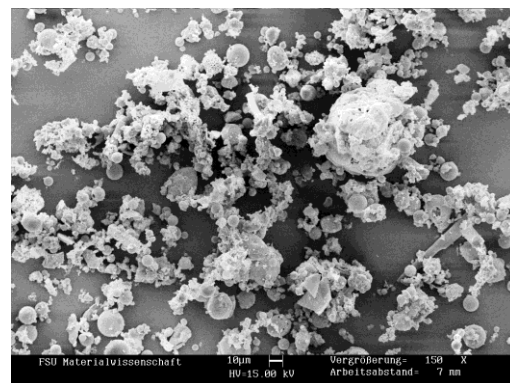
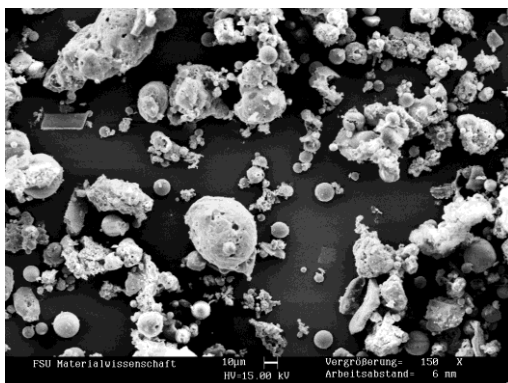
It is evident that the main constituents of the investigated materials are SiO₂, Al₂O₃, CaO and Fe₂O₃ which characterized them as silicate systems.

The phase composition of the investigated ashes was consisted of quartz, anorthite, hematite, anhydrite, albite and glassy phase.

On Fig. 1 are presented SEM micrographs of the investigated material.



(a)



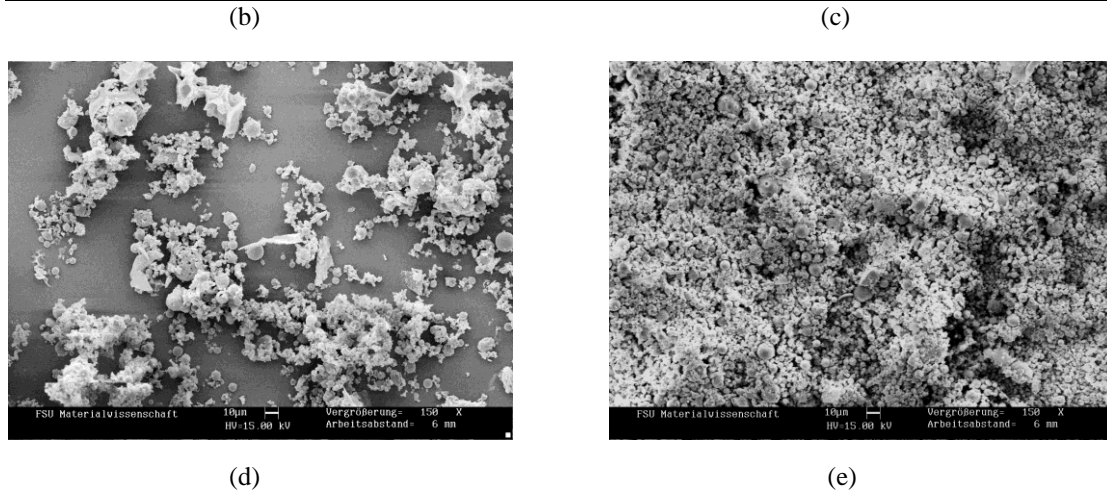


Fig.1 SEM micrographs of the investigated fly ash: a- CZ , b-FA1, c-FA2, d-FA3, e-FA4 (bar 10 μm)

Fig 1 shows typical morphology of fly ash powders. In these SEM image spherical particles with a broad particle size distribution are observed. It is evident the presence of porous sphere and particles with irregular geometry and dimensions. Also different size agglomerates are observed in the fly ash powders. The degree of the agglomeration depends on the particles size which is the major difference among the investigated fly ashes. The highest agglomeration is present in FA4 (Fig. 1e) due to the smallest dimensions of the particle. The particle size analysis of the powders is given in Table 2.

Table 2. Particle size analysis of the fly ash

Diameter [mm]	CZ [wt%]	FA1 [wt%]	FA2 [wt%]	FA3 [wt%]	FA4 [wt%]
+ 1.0	0.6	0.5	0.4	/	/
- 1.0 + 0.5	2.20	1.40	0.80	0.05	0.04
- 0.5 + 0.25	9.10	6.60	2.20	0.40	0.20
- 0.25 + 0.125	18.90	18.90	12.60	3.70	2.20
- 0.125 + 0.063	24.90	23.60	26.80	18.1	14.70
- 0.063 + 0.045	43.60	48.60	56.60	77.6	82.36
Σ	99.3	99.6	99.4	99.85	99.5

The most of the particles from all investigated fly ashes are smaller than 0.063mm.

In the next table are shown densities and specific surface area of the investigation fly ashes.

Table 3. Density and specific surface area of the investigated fly ashes

Fly ash	CZ	FA1	FA2	FA3	FA4
Density [g/cm^3]	2.28	2.27	2.32	2.38	2.42
Spec.surf.area [m^2/g]	3.09	3.68	4.99	6.098	11.31

Density of the investigated fly ash can vary between 2.28 to 2.42 g/cm^3 and specific surface area from 3.09 to 11.31 m^2/g .

Physical and mechanical properties of the produced compacts

Density and water absorption of the produced compacts sintered at different temperatures and heating rate 3 and 10 $^{\circ}/\text{min.}$, are given in Figs. 2-5

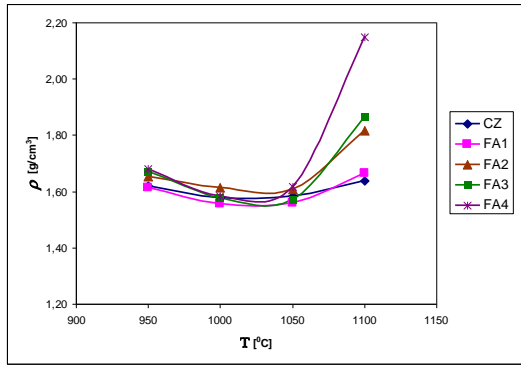


Fig. 2 Density of the fly ash compact sintered at different temperature, $dt/d\tau=3\text{ }^{\circ}/\text{min}$

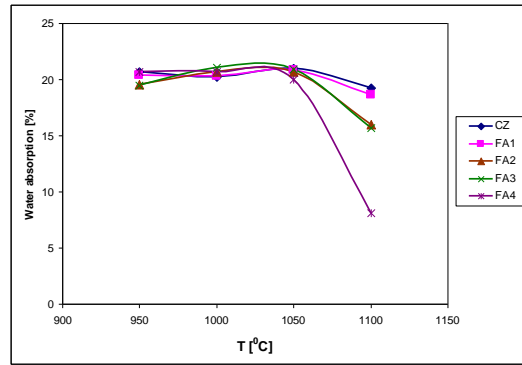


Fig.3 Waterabsorption of the fly ash compact sintered at different temperature $dt/d\tau=3\text{ }^{\circ}/\text{min}$

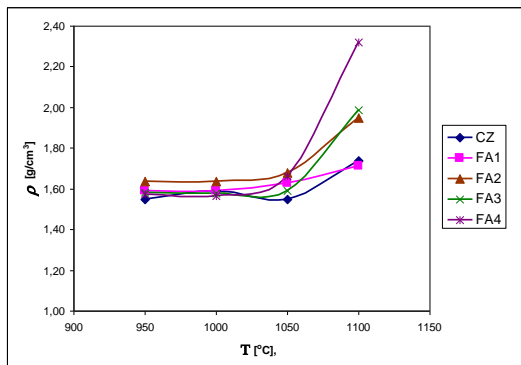


Fig. 4 Density of the fly ash compact sintered at different temperature, $dt/d\tau=10\text{ }^{\circ}/\text{min}$

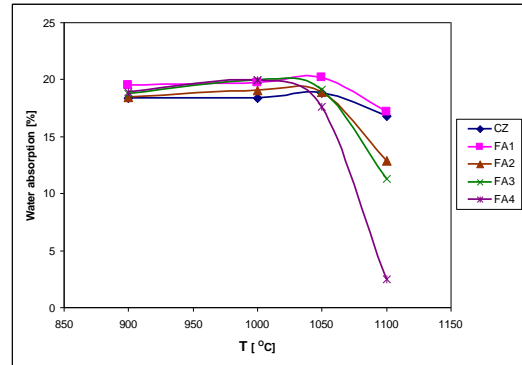


Fig. 5 Waterabsorption of the fly ash compact sintered at different temperature $dt/d\tau=10\text{ }^{\circ}/\text{min}$

As can be seen from Fig.2 and Fig 4 density values of the sintered compacts increased from 1.60 to 2.35 g/cm³ during the thermal treatment for compacts produced of FA4. The data for water absorption shown that in the temperature region of 950-1050 °C, there is slight difference between water absorption for each compacts. (Figs 3 and 5) For the sintering temperature of 1100°C there was a sharp decrease in water absorption. Samples from FA4 sintered at 1100 °C possess the lowest water adsorption 2.39. According to [9] one of the parameters of the degree of sintering is density. They reported production of ceramic materials from fly ash with density 2.37 g/cm³ sintered on the temperature of 1200 °C with 2 h residence time and heating rate of 10 °C. The reported value of the porosity and the water absorption were 6.30 % and 5.12 % respectively. For the lower sintering temperature 1125 °C the values for water absorption is 13,20 %.

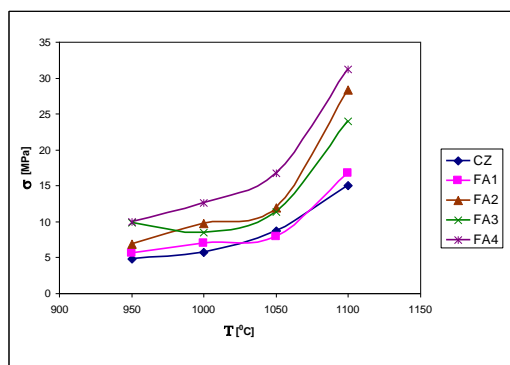


Fig. 6 Bending strength of the fly ash compact sintered at different temperature,

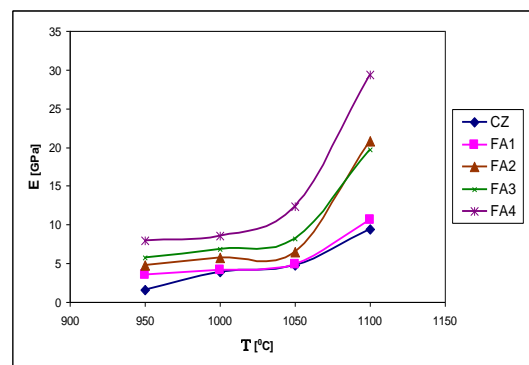


Fig. 7 E-modulus of the fly ash compact sintered at different temperature,

$dt/d\tau=3\text{ }^{\circ}/\text{min}$

$dt/d\tau=3\text{ }^{\circ}/\text{min}$

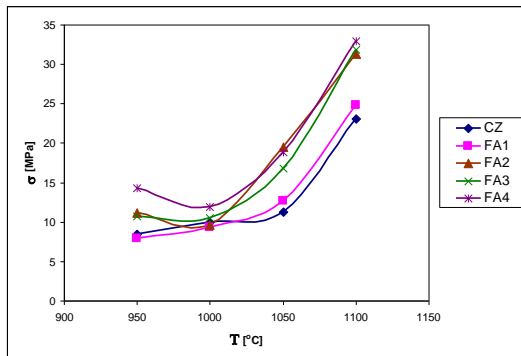


Fig. 8 Bending strength of the fly ash compact sintered at different temperature, $dt/d\tau=10\text{ }^{\circ}/\text{min}$

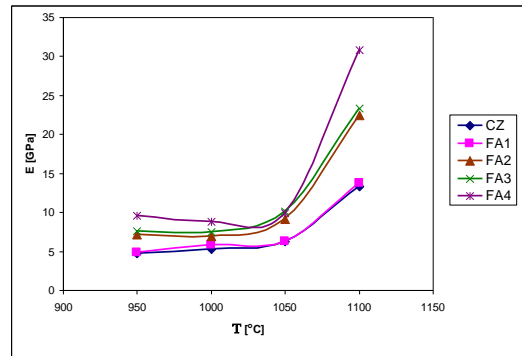


Fig. 9 E-modulus of the fly ash compact sintered at different temperature, $dt/d\tau=10\text{ }^{\circ}/\text{min}$

In general, mechanical properties have higher values at heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, compared with $3\text{ }^{\circ}/\text{min}$. According to [10] one of the reasons for that is limiting oxygen access to the carbon in the body interior. When bodies were fired at higher heating rate, the body surface sintered and become virtually impervious to air. As a result, carbon particles encapsulated inside the specimen were not oxidized and did not generate any pore. At temperatures lower than $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ there were no significant differences in mechanical properties on sintered samples either the heating rate is 3 or $10\text{ }^{\circ}/\text{min}$. Differences are significant at higher sintering temperature. The highest values of the bending strength were achieved on compacts made from FA4 on each sintering temperature beginning with $14.26\pm 1\text{ MPa}$ on $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ and reaching $33.01\pm 2\text{ MPa}$ for the firing temperature of $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. The value of compressive strength was also increase from $70\pm 3\text{ MPa}$ to $170\pm 5\text{ MPa}$ for the same compacts. E-modulus of the compacts FA4 sintered at the above mentioned sintering condition are 10 ± 1 and $30\pm 1\text{ GPa}$

Microstructural analysis

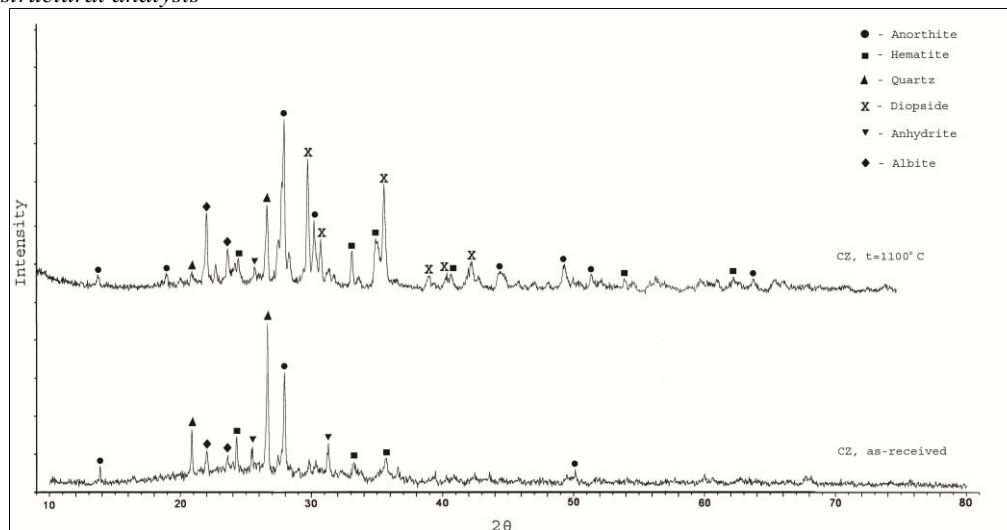
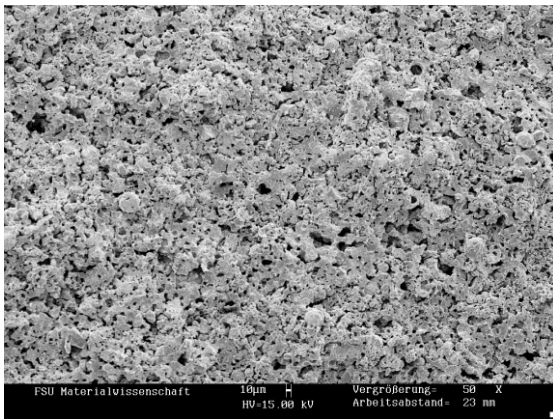


Fig. 10. XRD data for CZ-as received and CZ sintered at $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $dt/d\tau=10\text{ }^{\circ}/\text{min}$

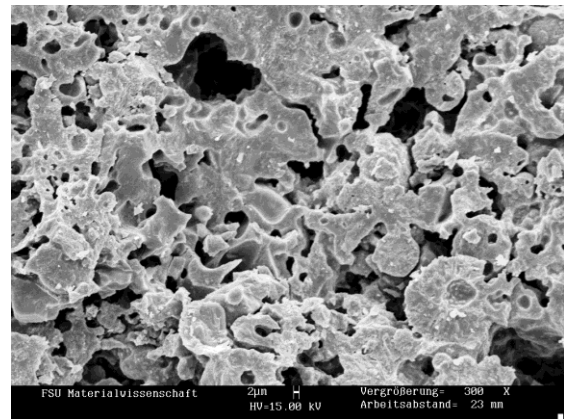
The XRD data for CZ as-received and CZ sintered at $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, are shown in Fig 10. The crystalline phases that occur in as-received CZ, quartz, anorthite, hematite, albite remain in the sintered samples of CZ. Sintering of the sample of CZ at $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ reduce the quartz and the anhydrite peaks. Sintering promote the anorthite peaks and formation of new crystalline phase of diopside $[\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$. This is in agreement with the literature for producing of

ceramic or glass-ceramic materials from the materials with similar chemical composition as the coal fly ash. According to [11] forming of a diopside as crystalline phase during the sintering should be forced because it generally displayed better physical properties due to the interlocking microstructure of diopside crystals.

Figs. 11 and 12 show the microstructure of the fractured surface on some of the obtained ceramics compacts. Fig. 11(a) present microstructure of the samples of CZ sintered at 1100, and heating rate of $10^0/\text{min}$. Fig 11(b) is detail of Fig 11(a). Fig 12(a) shows the microstructure of the compacts produced from FA4, sintered at 1100°C and heating rate of $10^0/\text{min}$ and Fig.12 (b) is detail of Fig.12(a).

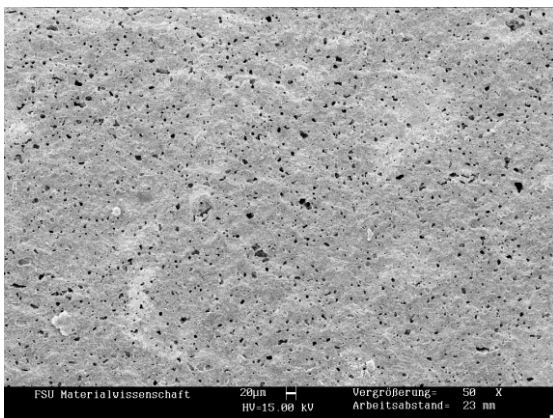


(a)

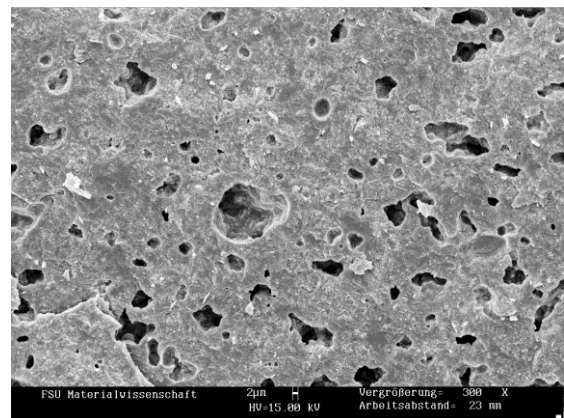


(b)

Fig 11 SEM images for CZ, $t=1100^\circ\text{C}/1\text{h}$, $dt/d\tau=10^0/\text{min}$.



(a)



(b)

Fig 12 SEM images for FA4, $t=1100^\circ\text{C}/1\text{h}$, $dT/d\tau=10^0/\text{min}$,

Surface of the compact CZ sintered at 1100 °C is rough and porous. Formed pores are with different shape and size between 5 and 20 µm. (Fig 11) Porosity of the samples is $24\pm2\%$. The surface of the compacts obtained from FA4 is smoother resulting with higher density sample. Formation of spherical pores with dimension between 2 and 10 µm can be seen on the compacts sintered on the temperature of 1100 °C (Fig.12). These are believed to result from softening of the glassy phase present in the ash, together with the simultaneous evolution of the gas at this temperature. [12] Porosity of these samples is $5\pm2\%$.

Thermal expansion characteristic determined in the interval of RT -650-RT showed absence of hysteresis that proves that the obtained ceramic compacts are in thermal equilibrium [13]. Obtained values for technical coefficient of thermal expansion $6.7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ correspond with the value for technical coefficient reported in the literature [14]. On the base of mechanical properties as well as thermo expansion properties, obtained dense ceramics from fly ash are potential material for construction industry.

Conclusions

Dense ceramic materials with density of $2,30\text{g/cm}^3$ were obtained by sintering of compacts from coal fly ash. The water absorption in the corresponding specimens was $3\pm 1\%$. The mechanical properties of the compacts from FA4 sintered at temperature of 1100°C , heating rate of $10^\circ/\text{min}$. were 170 ± 2 MPa for compressive strength, bending strength 33 ± 2 MPa and E-modulus 30 ± 1 GPa. Technical coefficient of thermal expansion of the dense ceramic material was $\alpha = 6,7 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

The obtained dense ceramics from fly ashes have potential to replace certain types of conventional ceramics manufactured from natural raw materials.

References

- [1] M.R.Little, V.Adell, A.R.Boccaccini, C.R.Cheeseman, *Resources, Conservation, Recycling*, 2008, 52, 11, 1329-1335
- [2] R.Rekecki, J.Ranogajec, *Processing and Application of Ceramics*, 2008, 2, 2, 89-95
- [3] C.Y.Park, S.D.Yoon, Y.H.Yun, *Journal of Ceramic Processing Research*, 2007, 8, 6, 435-439
- [4] A.Zimmer, C.P. Bergman, *Waste management* (2006) www.sciencedirect.com
- [5] S.Maitra, S.Das, A.K.Das, A.Basumajumdar, *Bull.Mater.Sci.* 2005, 28, 7, 697- 702
- [6] J.P.Wu, A.R Boccaccini, P.D. Lee, M.J.Kershaw, R.D. Rawlings, *Advances in Applied Ceramics* ,2006,105,1, 32-39
- [7] J. Bossert , E. Fidancevska, B.Mangutova, B.Panova, D.Milosevski, M. Milosevski, *Science of sintering*, 2004, 36, 87-92
- [8] B.Mangutova, E.Fidancevska, M.Milosevski, J.Bossert, *APTEFF*, 2004, 35, 103-110
- [9] M.Erol, S. Kucubayrak, A.Ersoy-Mericboyu, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153, 418-425
- [10] A.Mishulovich, J.L.Evanko, *International ash Symposium, Center for applied Energy Research, Paper 18*, 2003, www.flyash.info
- [11] Y.J.Park, J.Heo, *Ceramics International* 2002, 28, 689-694
- [12] M.Ilic, C.Cheeseman, C.Sollars, J.Knight, *Fuel*, 2003, 82, 331-336
- [13] J. Bossert , E. Fidancevska, B.Mangutova, B.Panova, D.Milosevski, M. Milosevski, *Science of sintering*, 2004, 36, 87-92
- [14] A.Karamanov, M.Pelino, M.Salvo, I.Metkovits, *Journal of European Ceramic Society*, 2003, 23, 1609-1615



**A CONTRIBUTION TO THE INVESTIGATION OF ADDITIVE COMPONENTS TO
MOULD MIXTURE INFLUENCE ON THE CASTINGS SURFACE**

**PRILOG PROUČAVANJU UTICAJA DODATIH KOMPONENTI KALUPNOJ MEŠAVINI
NA POVRŠINU ODLIVAKA**

Z. Janjušević¹, Z. Gulišija¹, A. Patarić¹, M. Mihailović¹, Z. Karastojković²,
Z. Kovačević³

¹*Institute for Technology of Nuclear and other Mineral Raw Materials, Franše d'Eperea
86, Belgrade, Serbia*

²*Technical College, 11070 Novi Beograd, Blvd. Zorana Djindjića 162a, Serbia*

³*Institute for Testing of Materials, 11000 Belgrade, Blvd. v. Mišića 43. Serbia*

¹*Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, 11000 Beograd, Franše d'Eperea 86*

²*Viša tehnička škola, 11070 Novi Beograd, bul. Avnoja 152a*

³*Institut za ispitivanje materijala, 11000 Beograd, bul. vojvode Mišića 43.*

z.janjusevic@itnms.ac.rs

Abstract

The intensity, and overall development of individual process on the metal-mould interface depend on the type and quality of mould mixture or its behaviour in contact with the melted metal in real conditions.

Important role in interaction between foundry moulds and liquid metals, in addition to chemical and mineral composition of sand, and a type of binding material, play also additives for mould mixtures. These additives provided some changes at elevated temperatures inside the mixture, as well as its reaction with the surface layer of liquid metal.

The aim of this investigation was to determine how the composition of the mould mixture with and without active components affect the surface of castings.

Key words: casting, surface, foundry, mould, additives

Izvod

Od vrste i kvaliteta kalupne mešavine odnosno njenog ponašanja u dodiru sa stopljenim metalom u realnim uslovima najviše zavise intenzitet, i uopšte razvoj, pojedinih procesa na graničnoj površini dodira metal-kalup.

Značajno mesto u odigravanju procesa međusobnog delovanja livačkih kalupa i tečnog metala pored hemijskog, mineralnog sastava peska, vrste vezivnog sredstva imaju i dodaci kalupnim mešavinama. Ovi dodaci uslovljavaju određene promene na povišenim temperaturama u samoj mešavini kao i njeno reagovanje sa površinskim slojem tečnog metala.

Cilj ispitivanja je bio da se vidi u kolikoj meri sastav kalupne mešavine sa i bez dodatih-aktivnih komponenata utiče na površinu odlivaka.

Ključne reči: odlivak, površina, livenje, kalup, pesak, dodaci

Uvod

Zahtevi korisnika odlivaka u pogledu kvaliteta površine istih postaju svakim danom sve oštriji.

Kvalitet površine odlivaka dobijenih livenjem u pesku karakteriše prisustvo nemetaličnih materijala u vidu zapečenosti, zatopljenosti, podkorušenosti i slično. Navedeni površinski nedostaci produžavaju vreme čišćenja i mašinske obrade odlivaka.

Uopšte kvalitet površine odlivaka zavisi od kvaliteta površine kalupa, sposobnosti metala da reprodukuje ovu površinu i procesa uzajamnog delovanja metala i kalupa.

Da bi se traženi kvalitet površine odlivaka postigao između ostalog potrebno je sastaviti kalupnu mešavinu koja to omogućuje. Pa je i cilj rada bio dobiti kvalitetan odlivak tako što će se oslabiti veza odlivaka sa kalupom. Ovo je urađeno oksidacijom žilica metala koji penetrira u kalup, a time i stvaranjem na površini kalupa podeonog među sloj silikata koji poseduje malu atheziju ka odlivku.

Eksperiment

U cilju proučavanja i sagledavanja uticaja dodatih komponenti kalupnoj mešavini na površinu odlivka, izvršili smo određena ispitivanja. Eksperimente smo izvodili u laboratorijskim i industrijskim uslovima, na čeliku iz proizvodnog programa livnice čeličnog liva. Eksperimentalni odlivak je bio oblika cilindra dimenzija 0,038x0,060m, hemijskog sastava datog u tabeli 1.

Tabela 1 – Hemijski sastav liva

Element	C	Mn	Si	Cr	P	S	Al
%	1.28	10.08	0.38	1.56	0.028	0.018	0.054

Temperatura livenja kretala se u intervalu 1580-1605°C, a početna temperatura kalupa i njegove spoljne površine bila je temperatura okoline (~ 20°C).

Eksperimenti su izvedeni u kalupima izrađenim po CO₂ postupku. Kalupna mešavina bila je sastavljena od :

1. kvarcnog peska hemijskog sastava datog u tabeli 2

Tabela 2 – Hemijski sastav kvarcnog peska

Vrsta peska	Sadržaj u %							Gubitak žarenja %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	Mn O	CaO	
KS - 03	97-98	2-1	0,3-0,2	0,1	0,3-0,02	0,1	trag	0,48

granulometrijski sastav kvarcnog peska određen je na sistemu sita otvora: 1,00 do 0,16 mm (DIN 1171) pri količini probe uzete od 100 gr, srednja izmerena veličina zrna je 0,30 mm, a zaobljenost zrna data je u tabeli 3.

Tabela 3 – Oblik zrna

Procenat	Uglasta	Poluuglasta	Poluzaobljena	Zaobljena	Dobro zaobljena
	10	5	30	30	25

2. vodenog stakla modula 2,8 i gustine 1.55 g/cm³,
3. natrijum sulfata, i
4. aktivnih komponenti.

Kao aktivne komponente korišćeni su oksidi titana i magnezijuma, TiO₂ i MgO. Takođe je korišćen i natrijum sulfat kao stalno prisutna komponenta u kalupnoj mešavini. Ove dodate-aktivne komponente binarni sistem Na₂O- SiO₂, prevode u ternarni sistem Na₂O SiO₂ M_xO_y sa većom viskoznošću i površinskim naponom. Ove aktivne komponente se usled toplotnog dejstva u kalupu za vreme procesa livenja, očvršćavanja i hlađenja odlivka razlažu, oslobađajući gasovite produkte reakcija i vodenu paru iz hemijski vezane vlage, a što dopunski utiče na proces oksidacije žilica metala, a samim tim i na stvaranje novih minerala u kontaktnoj zoni metala i kalupa.

Rezultati eksperimenta

U cilju utvrđivanja uticaja aktivnih dodataka, dodatih kalupnoj mešavini, na mehaničke karakteristike kalupa, izvršeno je ispitivanje čvrstoće na pritisak, smicanje, kidanje, cepanje i savijanje. Takođe, izvršena su ispitivanja na gasnu propustljivost i uticaj vlage. Ispitivanja su izvršena na standardnim uzorcima (epruvetama), predviđenim za ovaj vid ispitivanja. Uzorci su prođuvavani sa CO₂ gasom pod pritiskom od 1,013 bara i sa vremenom uduvavanja od 45 sekundi. Rezultati ispitivanja su dati kao prosečne vrednosti merenja na tri epruvete od iste mešavine u tabelama 4 i 5.

Dobijeni rezultati prikazani u tabelama 4,5 pokazuju da kod kalupa sa dodatkom aktivnih komponenata gasna propustljivost blago raste, a takođe dolazi i do neznatnih promena posmatranih mehaničkih karakteristika.

Tabela 4 - Ispitivanje uticaja jednokomponentnih aktivnih dodataka na mehaničke osobine kalupa

		vlaga,%	propust. m ² /Pa·s	čvr. prit. dN/mm ²	čvr. smic. dN/mm ²	čvrstoća na savijanje dN/mm ²				čvr. kid. dN/mm ²	cepanj dN/mm ²	osiplj. %
bez dodat. aktiv. kompo.		2,5	280	> 20	6.6	9	10	13	13	8	5.8	0,07
dodata aktivna komponenta						2 h	4 h	6 h	24 h			
vrsta	količina											
TiO ₂	0,05	1,90	290	>20	8,6	8	10	11	14	9,0	8,2	0,025
TiO ₂	0,10	2,30	300	>20	9,2	10	12	13	14	12,0	8,8	0,020
TiO ₂	0,15	1,90	300	>20	9,7	9	12	14	16	12,2	8,8	0,020
TiO ₂	0,20	2,50	310	>20	10,0	8	12	16	16	12,3	8,8	0,030
TiO ₂	0,25	2,05	320	>20	12,0	12	12	16	17	12,6	9,3	0,028
TiO ₂	0,30	2,40	320	>20	14,0	13	13	18	19	12,8	10,0	0,020
TiO ₂	0,50	2,40	380	>20	16,0	<8	14	19	21	12,8	11,0	0,020
MgO	0,05	1,90	310	>20	12,8	<8	8	13	18	12,2	8,3	0,070
MgO	0,10	1,95	320	>20	13,0	<8	11	11	25	13,2	10,2	0,080
MgO	0,15	1,95	320	>20	13,4	<8	9	10	26	13,7	10,8	0,070
MgO	0,20	2,00	320	>20	13,5	8	8	8	26	14,0	11,4	0,050
MgO	0,25	2,10	320	>20	14,0	9	5,5	10	28	14,1	12,7	0,070
MgO	0,30	2,05	320	>20	15,2	10	9	9	30	12,2	13,3	0,090
MgO	0,50	2,00	380	>20	15,8	<8	10	10	31	10,0	12,8	0,080

Tabela 5 - Ispitivanje uticaja dvokomponentnih aktivnih dodataka na mehaničke osobine kalupa

dodate aktivne komponente		vlaga (%)	prop. m ² /Pas	čvrstoća na dN/mm ²			čvrstoća savijanja dN/mm ²				cepanje dN/mm ²	osioplj-ivost %
vrsta	količina %			prit.	smic	kid.	2 h	4 h	6 h	24 h		
TiO ₂ + MgO	0,5 + 0,5	2,1	420	>20	7,0	7,0	9,0	9,0	10,0	10,0	5,4	0,04
TiO ₂ + MgO	0,5 + 0,05	2,2	350	>20	9,8	8,4	9,0	10,0	10,0	16,5	6,0	0,01
TiO ₂ + MgO	0,05 + 0,5	1,6	360	>20	12,0	8,0	9,5	12,0	13,0	16,0	9,4	0,02
TiO ₂ + MgO	0,05 + 0,05	2,0	390	>20	15,0	11,9	8,0	8,0	9,0	21,5	10,6	0,01

Kod kalupa izrađenih od kalupne mešavine bez aktivnih komponenata penetracijom tečnog metala u pore kalupa, nakon očvršćavanja, obrazuje se veoma teško odvojiv prigor, zonalna struktura kalupa ne postoji i ne vidi se granica razdvajanja metala i kalupa (slika 1a). Mikroskopska analiza u ovom slučaju upućuje na prisustvo male količine staklaste materije u kori magnetita. Kod kalupa kod kojih su korišćene aktivne komponente vidi se čista površina odlivka bez nalepaka i prigora (slika 1b).



Sl. 1a)



Sl. 1b)

Slika. 1 Izgled površine odlivka

Zaključak

Eksperimentalni rezultati ukazuju da se dodatkom kvarcnom pesku posmatranih aktivnih komponenti:

1. eliminiše pojava zatopljenog i zapečenog peska,
2. nisu primećene greške kao što su nalepci, žile i slično
3. uvođenjem u sastav kalupnih mešavina dodatka koji potpomažu stvaranje "staklastog" lako odvojivog međupodeonog sloja silikata omogućuje se dobijanje čistih čeličnih odlivaka i bez upotrebe premaza za kalupe.

Literatura

1. Z.Janjušević, Z.Gulišija, Processes on Contact Surface Between Metal-Mould in Function of Cast Quality, Monography, ISBN 978-86-82867-22-7, ITNMS, Belgrade, (2009), 144.
2. Vasin Ю.Р, Rasulov А.Я, Окислители новые противпригарные материалы, Южно уральское книжное издательство, Челябинск, (1969), 6 - 61.
3. Babuškin I.V., Matveev M.G., Petrosyan P.O., "Termodinamika silikatov", Stroizdat, Moscow, (1986).
4. Kočovski B., "Founding Theory", Belgrade Publishing Bureau, Belgrade, (1972).
5. SRPS, Steels and Steel Cast, Institute for Standardization, II edition, Belgrade, 2007.
6. Kukolev G.V., Hemia kremnia i fizičeskaja Himia silikatov, Moscow, (1966).
7. Janjušević Z, Gulišija Z, Radosavljević S., Mihailović M., The Influence of Metal-Mould Interface Phenomena on the Quality of Casting Surface, Science of Sintering, 32, 2, (2000), 81-90.
8. Janjušević Z, Gulišija Z, Radosavljević S., Aćimović Z., A Contribution to Study of Processes on the Steel Cast-sand Mould Contact Surface During Casting, Materials Letters, (2000), 235-241.
9. Belminkin S.D., Lapin V.V., Toropov A.N., "Fiziko-himičeskie sistemy silikatnoj tehnologii", Metallurgizdat, Moscow, (1974), 146 - 173.
10. Janjušević Z, Gulišija Z, Radosavljević S., Kočovski B, Kovačević K, "K voprosu izučenia processa v kontaktnoj zone metal-forma", Litejnoe proizvodstvo, (1997).
11. Janjušević Z, Gulišija Z, Pavlović Lj, Aćimović Z, Karastojković Z, Physical-Chemical Processes on Metal-Mould Contact Surface, YUCOMAT 99, Herceg Novi, (1999), 168.
12. Pepelicin V.A., "Osnovi tehničkoj minerali i petrografii, Nedra, Moscow, (1987).



ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITE MATERIALS BASED ON LIGNOCELLULOSE AND COPPER POWDERS

ELEKTROPROVODNI KOMPOZITNI MATERIJALI NA BAZI LIGNOCELULOZE I BAKARNOG PRAHA

Miroslav M. Pavlović¹, Vladan Čosović¹, Vaso Bojanić²,
Nadežda Talijan¹, Miomir G. Pavlović³

¹University of Belgrade, ICTM-CMM, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia²
University of Banja Luka, Agrifaculty, Banja Luka, R. Srpska

³University of Eastern Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Zvornik, R. Srpska

¹Univerzitet u Beogradu, IHTM-CMM, Njegoševa 12, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Banja Luci, Poljoprivredni fakultet, Banja Luka, R. Srpska

³Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, R. Srpska
mpavlovic@tmf.bg.ac.rs

Abstract

Natural polymers based on renewable materials with addition of chosen materials can be directly used as contemporary materials by electrochemical methods. This article is concerned with the preparation and characterization of composite materials prepared by the compression molding of mixtures of copper and lignocelluloses (LC) powders. Characterization of the elaborated composites involved analysis and defining of parameters that have the major influence on the electrical conductivity (σ) of the investigated composites. Morphologies of the constituents, filler and matrix as well as prepared composites were investigated. The electrical conductivity of the composites was measured in the function of mass fraction of the copper powder in the composite material. It was determined that the composites show transition conducting region between 50 mass % and 70 mass % of copper, and act as a conductive material with $\sigma \geq 0.935$ MS/m above 70 mass % of copper fraction. Furthermore, significant increase of the electrical conductivity by as much as six orders of magnitude can be observed within the investigated region.

Key words: conducting polymers; composite materials; lignocellulose; copper powder

Izvod

Prirodni polimeri na bazi obnovljivih sirovina mogu se elektrohemijskim metodama, uz dodatak izabranih punioca direktno koristiti kao savremeni polimerni materijali. U ovom radu su prikazani uslovi dobijanja kompozitnih materijala na bazi različitih smeša bakarnog praha i lignoceluloze (LC) metodom presovanja i njihova karakterizacija. Karakterizacija konstituenata obuhvatila je analizu i definisanje parametara koji prvenstveno utiču na elektroprovodnost ispitivanih kompozita. Ispitivana je morfologija konstituenta, kao i ispitivanih kompozita. Određena je električna provodljivost (σ) kompozitnih materijala u funkciji masenog udela bakarnog praha. Utvrđeno je da se ispitivani kompoziti sa udelom bakarne frakcije između 50 i 70 mas.%, nalaze u prelaznom provodnom regionu, a kompoziti sa udelom bakarne frakcije iznad 70 mas.% se ponašaju kao provodnici sa $\sigma \geq 0.935$ MS/m. U ispitivanom regionu, provodljivost je značajno povećana, čak i do šest redova veličine.

Ključne reči: provodni polimeri; kompozitni materijali; lignoceluloza; bakarni prah

UVOD

Celuloza kao prirodno obnovljivi polimer poseduje svojstva koja su od izuzetnog značaja za eksploataciju i hemijsku i elektrohemijsku modifikaciju i bila su predmet brojnih istraživanja usmerenih za dobijanje novih materijala posebnih svojstava za specijalne primene [1]. Zahvaljujući svojoj hemijskoj građi i nadmolekulskoj strukturi, celuloza je mehanički otporna i hemijski postojana. Lignoceluloza predstavlja biokompozitni materijal u čiju osnovnu strukturnu građu ulaze celuloza, lignin i hemiceluloza. Lignoceluloza se može modifikovati reakcijama kalemljenja sa vinil monomerima, a dodatkom različitih metalnih prahova dobijaju se novi savremeni kompozitni materijali sa specifičnim finalnim svojstvima [1].

Poslednjih godina u literaturi se mogu pronaći brojne informacije o postojećim i potencijalnim karakteristikama i mogućnostima primene polimernih kompozita koji sadrže dispergovane provodne punioce, kao i o različitim metodama dobijanja [1-8]. Zbog svoje ogromne tehnološke primenljivosti u raznim oblastima, ovi materijali postaju sve interesantniji široj istraživačkoj javnosti. Kompoziti bazirani na polimerima sa provodnim puniocima našli su široku primenu u elektronskoj industriji kao elektromagnetni i radiotalasni štitovi, kontakti materijali, samoregulišuća grejna tela, osigurači u slučaju strujnog udara, fototermalni optički snimači, antene i elektronski nosevi osetljivi na određene hemikalije [9-14]. U ovom radu je prikazan deo eksperimentalnih rezultata istraživanja kompozitnih materijala na bazi smeša bakarnog praha i lignoceluloze (LC) dobijenih metodom presovanja. Za istraživani opseg masenog udela bakarnog praha ispitane su morfološke i elektroprovodne karakteristike kompozita.

EKSPERIMENTALNI DEO

Jedan od najdostupnijih izvora lignoceluloze predstavlja kukuruzni oklasak. Lignoceluloza korišćena u ovom radu proizvedena je u Institutu za kukuruz "Zemun Polje" po originalnoj tehnološkoj šemi za dobijanje lignoceluloznih granulata - celgran proizvoda [15]. Korišćen je celgran C – čestice lignoceluloze koje prolaze kroz sito ϕ 0.5 do 1 mm. Hemijski sastav frakcija celgrana C: sadržaj vlage, pepela, ulja, proteina i bezazotnih ekstraktivnih materija, prikazan je u Tabeli 1. Sastav lingoceluloznog kompleksa dat je u Tabeli 2. Rastvorljivost celgrana u različitim rastvaračima i apsorpcija, dati su u Tabeli 3. Podaci su statistički obrađeni, a analiza varijanse (LSD), urađena je po slučajnom blok sistemu za jednofaktorijske ogleda [15].

Tabela 1. Hemijski sastav frakcije celgrana C [15]

Frakcija	Vlaga (%)	Pepeo (%)	Ulje (%)	Protein (%)	NFE (%)
C	11,20	1,21	0,06	4,31	65,10
LSD 0,01	0,314	0,314	0,314	0,314	0,314

NFE - bezazotne ekstraktivne materije

Tabela 2. Lignocelulozni kompleks frakcije oklaska [15]

Frakcija	Celuloza (%)	Hemiceluloza (%)	Lignin (%)	NDF (%)	ADF (%)
C	29,40	39,70	6,60	79,4	39,7
LSD 0,01	0,444	0,314	0,314	0,544	0,314

NDF - neutralna deterdžentska vlakna

ADF -kisela deterdžentska vlakna

Tabela 3. Fizičko-hemijske karakteristike frakcije celgrana C [15]

Frakcija	C	LSD _{0,01}
Rastvorljivost - %		
Voda	11,15	0,314
Etanol	5,00	0,314
Aceton	10,99	0,314
Natrijum hidroksid	25,96	0,314
Apsorpcija - %		
Voda	580,16	24,64
Ulje	129,27	0,623
Ulje posle apsorpcije vode (vlažnog uzorka)	24,79	0,314
Ulje posle apsorpcije vode (suvog uzorka)	286,22	0,314

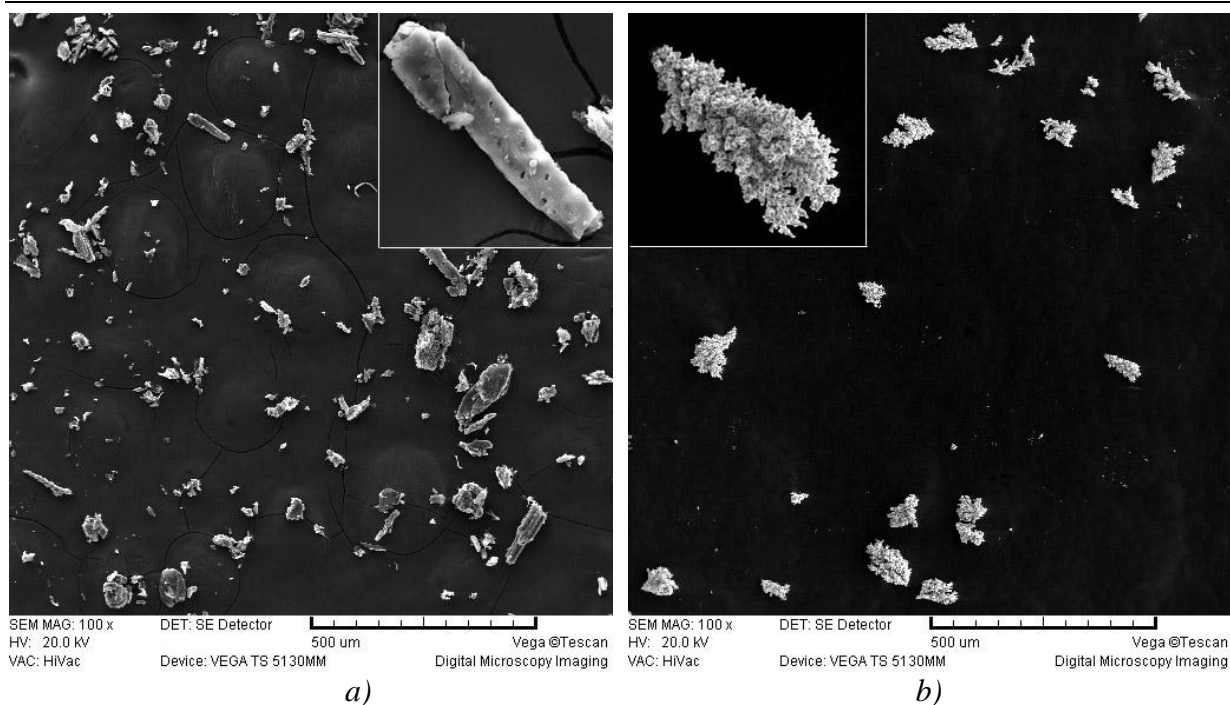
Bakarni prah korišćen u ovom radu je dobijen je elektrohemijским putem programiranim strujno-naponskim režimom - reversnom strujom [16,17]. Amplitudna gustina struje je imala vrednost 3600 A/m². Vreme katodnog taloženja je iznosilo 40 s, a vreme anodnog rastvaranja 0.2s. Vreme narastanja praha $\tau_r=15$ min, protok elektrolita, $Q=0.11$ dm³/min, temperatura elektrolita, $t=(50\pm 2)^{\circ}\text{C}$, koncentracija bakra, $C(\text{Cu}^{+2}) = 15$ g/dm³ i koncentracija sumporne kiseline, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 140$ g/dm³. Bakarni prah je stabilizovan rastvorom pogodne površinski aktivne materije [18]. Veličina čestica dobijenog bakarnog praha je bila ispod 200 μm . Morfološka analiza konstituenata, lignoceluloze i bakarnog praha vršena je skenirajućom elektroskom mikroskopijom (SEM). Udeo bakarne frakcije u ispitivanim kompozitima se kretao u opsegu od 50 mas% - 90 mas%, sa korakom od 10 mas%, a kao referentne vrednosti uzeti su čista lignoceluloza i bakarni prah. Ispitivani kompoziti su pripremljeni umešavanjem lignoceluloze i bakarnog praha u homogenizatoru i presovani u tablete prečnika 16 mm pri pritisku od oko 30 MPa. Za morfološku analizu kompozita je korišćen invertni metalografski (optički) mikroskop Leica DM ILM. Snimci uzoraka su napravljeni pri uvećanju od 100X u polarizovanoj svetlosti. Merenja električne provodljivosti vršena su preko kompleksne impedanse merne sonde na instrumentu Foerster SIGMATEST 2.069 sa sondom prečnika 8 mm i metodom snimanja U/I karakteristika uzoraka sa jednosmernim signalom na uređaju Digital Multimeter, Model 464, Simpson Elec. Company. Kontakti uređaja (prstenovi) su tako konstruisani da je uticaj ivičnih efekata minimizovan tj. može se smatrati da ne postoji. Električna provodljivost je određivana prema formuli:

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S}$$

gde su: σ – električna provodljivost, I – jačina struje, U – napon, l – dužina i S – površina poprečnog preseka uzorka.

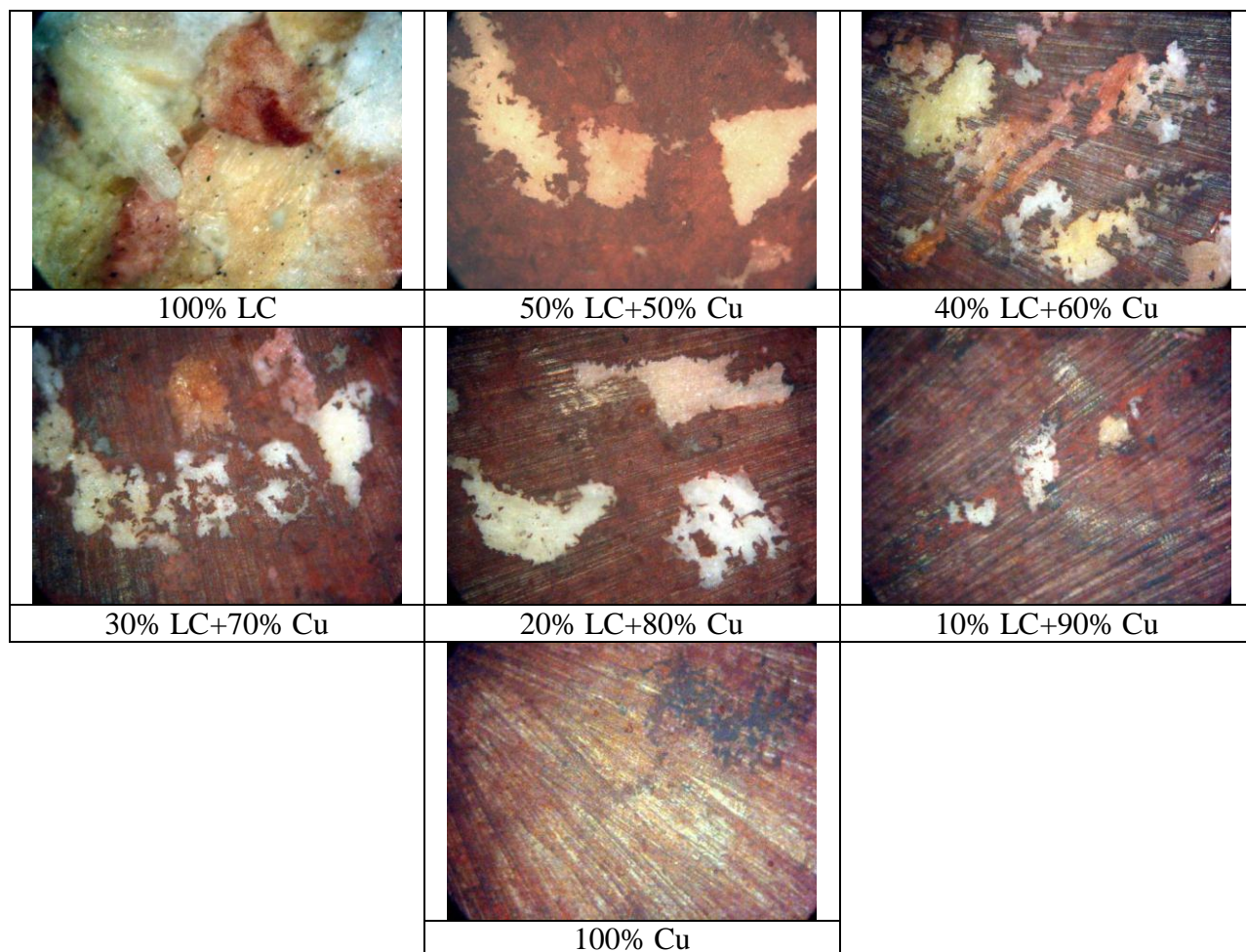
REZULTATI I DISKUSIJA

SEM snimci čistih konstituenata lignoceluloze i bakarnog praha dati su na slici 1. Detaljna morfološka ispitivanja su pokazala da je struktura čestica lignoceluloze (slika 1.a) slojevita što ukazuje na veliku specifičnu površinu koja je poželja sa stanovišta primene u različitim fizičko-hemijskim procesima. Istovremeno, ovakva struktura omogućava ostvarivanje boljeg kontakta sa česticama drugih materijala u različitim tipovima kompozita, utičući na poboljšanje mehaničkih i drugih funkcionalnih svojstava. SEM snimak bakarnog praha (slika 1.b) ukazuje na dendritski oblik čestica. Treba napomenuti da sekundarne i tercijarne grane dendrita nisu razvijene zbog primenjenog režima elektrolize, što se može uočiti na uvećanom snimku čestice bakarnog praha.



Slika 1. – SEM snimci čistih konstituenata a) lignoceluloza i b) bakarni prah

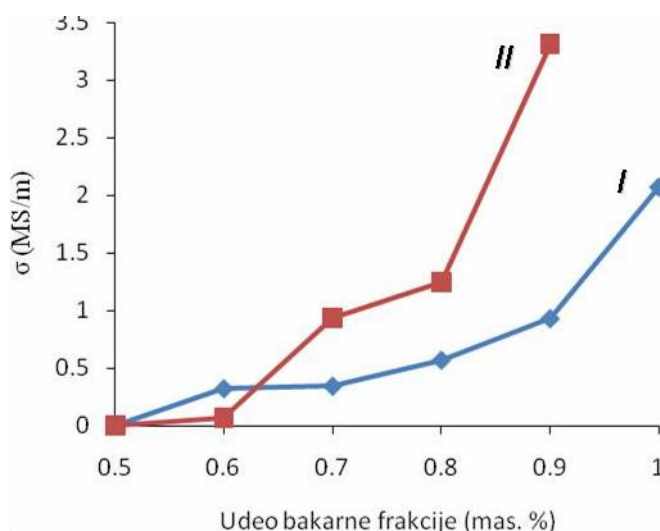
Metalografski snimci kompaktiranih uzoraka polaznih konstituenata lignoceluloze i bakra kao i ispitivanih kompozita sa različitim udelom bakarnog praha u matrici od lignoceluloze prikazani su na slici 2.



Slika 2. - Metalografski snimci kompaktiranih uzoraka polaznih konstituenata i ispitivanih kompozita

Na metalografskim snimcima za sve ispitivane kompozite (slika 2.) uočava se neravnomerna raspodela čestica bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici koja se povećava sa smanjenjem udela bakarnog praha. Ova neravnomernost u raspodeli može se u izvesnoj meri pripisati različitoj morfologiji čestica konstituenata, ali je ona pre svega posledica velike razlike u njihovoj gustini ($\text{Cu} = 7.9 \text{ g/cm}^3$; $\text{LC} \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$) i veličini samih čestica ($\text{Cu} < 200 \text{ }\mu\text{m}$; $\text{LC} 500\text{-}1000 \text{ }\mu\text{m}$).

Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih kompozita sa promenom udela bakarnog praha, dobijeni primenom navedenih metoda merenja, grafički su prikazani na slici 3.



Slika 3 - Promena električne provodljivosti ispitivanih kompozita sa promenom udela bakarnog praha

I – merenje preko kompleksne impedanse merne sonde

II – merenje preko metode snimanja U/I karakteristika

Krive promene električne provodljivosti na slici 3. pokazuju očekivanu zavisnost provodljivosti u odnosu na udeo bakarnog praha. Električna provodljivost materijala raste sa porastom masenog udela bakarnog praha u kompozitu. Za udeo bakarnog praha između 50 i 70 mas.%, kompoziti se nalaze u prelaznom provodnom regionu, a sa udelom bakarne frakcije iznad 70 mas.%, ponašaju se kao provodnici sa vrednošću $\sigma \geq 0.935 \text{ MS/m}$. U ispitivanom opsegu sadržaja bakarnog praha u kompozitu, uočljiv je značajan porast električne provodljivosti, čak i za šest redova veličine.

ZAKLJUČAK

U ovom radu je prikazan deo eksperimentalnih rezultata istraživanja kompozitnih materijala na bazi smeša bakarnog praha i lignoceluloze (LC) dobijenih metodom presovanja za opseg sadržaja bakarnog praha od 50-90 mas.%.

Rezultati morfoloških ispitivanja ukazali su na delimičnu heterogenost konstituenata u ispitivanim kompozitima, koja je posledica razlike u morfologiji i gustini.

Kao što je i očekivano, električna provodljivost raste sa porastom masenog udela bakarnog praha u ispitivanim kompozitima. Utvrđeno je da se ispitivani kompoziti sa udelom bakarne frakcije između 50 i 70 mas.%, nalaze u prelaznom provodnom regionu, a kompoziti sa udelom bakarne frakcije iznad 70 mas.% se ponašaju kao provodnici sa $\sigma \geq 0.935 \text{ MS/m}$.

Dalja istraživanja su fokusirana na povećanje homogenosti ispitivanih kompozita svođenjem veličine čestica konstituenata na znatno manji opseg vrednosti i po mogućstvu njihovo ujednačavanje, kao i na optimizaciju postupka umešavanja prahova.

Očekuje se da će povećanje homogenosti ispitivanih kompozita uticati na poboljšanje mehaničkih svojstva, a posebno na poboljšanje električnih svojstava, pri čemu je potrebno uraditi i

dodatna istraživanja na kompozitima sa manjim udelima bakarnog praha (ispod 50 mas.%), kako bi se utvrdio (perkulacioni) prag poluprovodnosti ispitivanog tipa kompozita.

NAPOMENA

Rad je urađen u okviru projekta OI 172037 koji finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

1. Bojanić V., *Hem. ind.* **64**(6) 529 (2010)
2. Pinto G., Maaroufi A.K., *J. Appl. Polymer. Sci.*, **96** 2011 (2005)
3. Thakur M., *Macromolecules*, **21** 661 (1988)
4. Son H.S., Lee H.J., Park Y.J., Kim J.H., *Polym.Int.*, **46** 308 (1998)
5. Bouchet J., Carrot C., Guillet J., *J. Polym. Eng. Sci.*, **40** 36 (2000)
6. Flanding L., Chang A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E., *J. Appl. Polymer. Sci.*, **76** 894 (2000)
7. Kamel S., *Express Polymer Letters*, **1** 546 (2007)
8. Eduard A. Stefanescu, Codrin Daranga, Cristina Stefanescu, *Materials*, **2** 2095 (2009)
9. Delmonte J., In *Metal/Polymer Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990
10. Lafuente P., Fontecha A., Diaz J.M., Munoz A.E., *Rev. Plast. Mod.*, **447** 257 (1993)
11. Gul' V.E., In *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*, VSP: New York, 1996.
12. Yi X.S., Wu G., Pan Y., *Polym. Int.*, **44** 117 (1997)
13. Munoz B.C., Steinthal G., Sunshine S., *Sens. Rev.*, **19**, 300 (1999)
14. Mottahed B.D., *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 61 (2000)
15. Božović I., Radosavljević M., Jovanović R., Žilić S., Bekrić V., Terzić D., *J. Sci. Agric. Research*, **63** 223-224 (2002/3-4) 37
16. Pavlović M.G., Pavlović Lj.J., Nikolić N.D., Popov K.I., *Mat. Sci. Forum*, **352** 65 (2000)
17. Popov K.I., Pavlović Lj.J., Ivanović E.R., Radmilović V., Pavlović M.G., *J. Serb. Chem. Soc.*, **67** 61 (2002)
18. Pavlović M.G., Pavlović Lj.J., Doroslovački I.D., Nikolić N.D., *Hydrometallurgy*, **73** 155 (2004)



MECHANICAL PROPERTIES OF GLUED JOINT OF SHRINK FOIL FOR PACKAGING LABELING

ODREĐIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA LEPLJENOG SPOJA TERMOSKUPLJAJUĆIH FOLIJA ZA OZNAČAVANJE AMBALAŽE

M. Zrilić¹, A. Stanković², Lj. Milović¹, P. Živković¹

¹ *Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade*

² *Kolubara metal d.o.o., Vreoci*¹

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

² *Kolubara metal d.o.o., Vreoci*

Abstract

Shrink foil is very important material for packaging labeling and for packaging of different products. It protects the products and improves its visual appearance. Since the consumption of this material increases rapidly in the global market and this material becomes more and more important, the tensile strength of glued joint of shrink foil is examined. The brief overview of technology of manufacturing the foil is given. Paper also reviews the different type of materials for producing the foil as well as procedures for printing such materials.

Key words: Package, shrink foil, tensile strength, shear strength.

Izvod

Zbog sve važnijeg mesta koje termoskupljajuće folije zauzimaju u proizvodnji etiketa za ambalažu i u pakovanju najrazličitijih proizvoda, kako zbog zaštite i sigurnosti proizvoda, tako i zbog spoljašnjeg izgleda, u ovom radu smo ispitali mehanička svojstva lepljenog sloja termoskupljajućih folija. Ispitivanje zatezne čvrstoće lepljenog spoja termoskupljajućih folija, kao i njih samih, veoma je bitno zbog njihove sve veće ekspanzije na tržištu ambalaže i uopšte zbog njihovog značaja i sve veće upotrebe u grafičkoj industriji. Takođe su u kratkim crtama navedene tehnologije izrade ovih folija. Dat je prikaz materijala za izradu folija, kao i postupci štampe na ovakvim materijalima.

Ključne reči: Ambalaža, termoskupljajuće folije, zatezna čvrstoća, smicajna čvrstoća.

1. UVOD

Kvalitetno i sigurno pakovanje hrane, kao i njeno obeležavanje odštampanim etiketama veoma je važno u zadobijanju poverenja kupca. U ovom cilju razvijena je proizvodnja i upotreba termoskupljajućih folija koje:

- omogućavaju zaštitu proizvoda, produžavaju korišćenje ambalaže i obezbeđuju sigurnost i higijenu,
- zbog svoje specijalne formulacije i jedinstvenih karakteristika štite osnovnu ambalažu od oštećenja i uticaja temperature,
- izgledom štampanog otiska privlače klijente.

Većina polimera koji se koriste za proizvodnju termoskupljajućih folija spada u male zagađivače životne sredine. To su uglavnom ekonomični materijali čija je proizvodnja čista i efikasna tj. emisija štetnih supstanci je minimalna, pogodni su za reciklažu.

Zbog sve važnijeg mesta koje termoskupljajuće folije zauzimaju u proizvodnji etiketa za ambalažu i u pakovanju najrazličitijih proizvoda, kako zbog zaštite i sigurnosti proizvoda, tako i zbog spoljašnjeg izgleda, u ovom radu su ispitana mehanička svojstva lepljenog sloja termoskupljajućih folija. Uzorci koji su ispitivani preuzeti su iz fabrike "Grafopak" u Beogradu u kojoj se gotove rolne termoskupljajućih folija, proizvede od PVC-a (polivinil hlorida), zatim štampaju i od njih se formira takozvana "sliv" etiketa, koja se pod uticajem temperature spaja i prilagođava obliku ambalaže koju obeležava.

2. TERMOSKUPLJAJUĆE FOLIJE

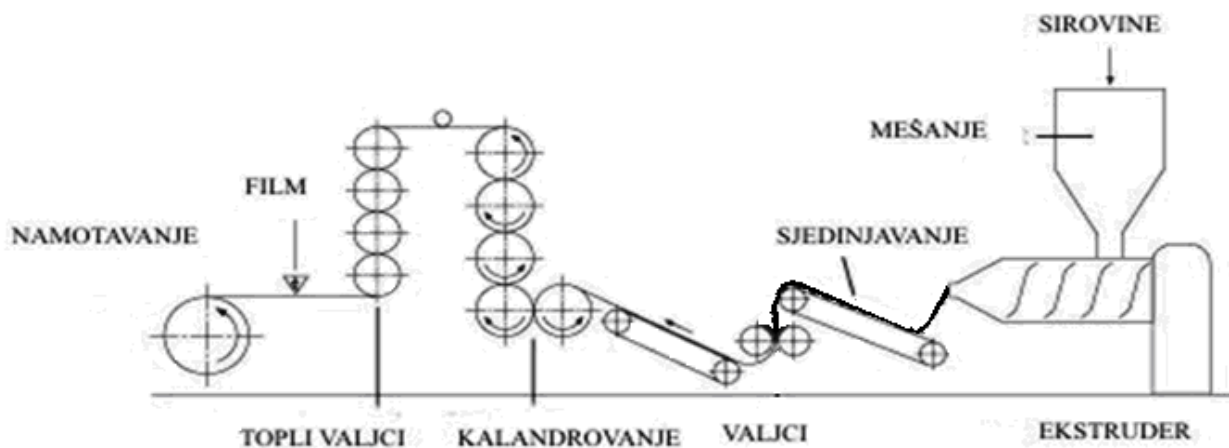
S obzirom da se u radu prikazuju rezultati određivanja mehaničkih svojstava termoskupljajućih folija, tehnologija izrade će biti data u kratkim crtama, zbog sagledavanja svih uticajnih faktora na zatezna svojstva.

2.1. Materijal

Tri osnovne supstance koje se koriste za proizvodnju termoskupljajućih folija su PVC (polivinil hlorid), PETG (polietilen tereftalat glikol) i OPS (orijentisani polistiren). PVC je najdominantniji materijal, jer se koristi za više od 70% potreba za termoskupljajuće folije širom sveta. Njegove prednosti su niska cene, skupljanje od 30-65%, dobro ponašanje u proizvodnji i jačina same folije. Prilikom štampe ima sjajan i gladak otisak i veoma je pogodan za štampu. Ove folije imaju primenu u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji [1].

2.2. Tehnologija izrade

Proces izrade termoskupljajućih folija je automatizovan i sastoji se iz nekoliko proizvodnih operacija objedinjenih na proizvodnoj liniji, slika 1. Sirovina se meša na ulasku u ekstruder iz koga se istiskuje u obliku folije ili creva. Nakon istiskivanja folija se valjcima vodi do linije za kolandiranje gde se dovodi na konačnu dimenziju odgovarajućih svojstava. Nakon napuštanja kalandera, film se odvodi do sistema sa valjcima za razvlačenje. Ovi valjci su dovoljno zagrejani da bi omogućili odgovarajuću temperaturu filma. Pod ovim uslovima film se rasteže u pravcu razvlačenja. Nakon napuštanja sekcije za razvlačenje, film se hladi prelazeći preko valjaka za hlađenje a zatim se namotava na reolne koje su prilagođene mašinama za štampanje i ambalažiranje [2, 3, 4].



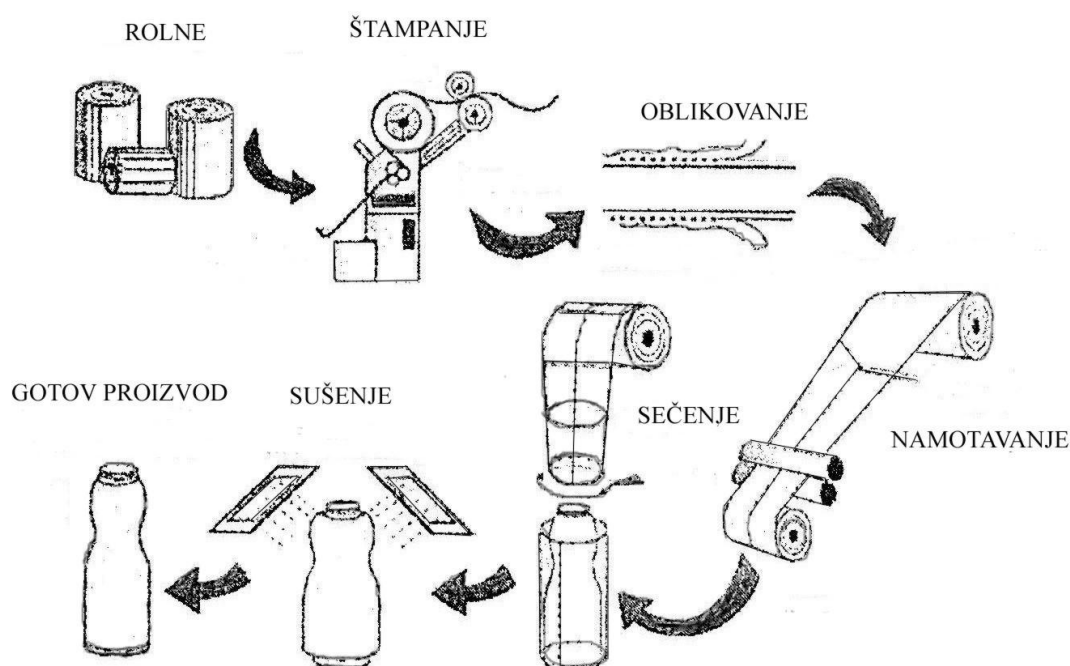
Slika 1. Linija za izradu termoskupljajućih folija

2.3. Završna obrada i pakovanje

Celokupan proces proizvodnje etikete koja je na kraju skupljanjem pod uticajem temperature spojena sa ambalažom, počevši od gotovih rolni PVC-a, prikazan je na slici 2. Rolne se postavljaju u sistem za štampanje, gde se štampaju postupkom duboke štampe. Nakon što se otisak osušio i to metodom isparavanja rastvarača, pristupa se oblikovanju etikete tj. formiranju šava. Posle proračunatog skupljanja i potrebne dužine pristupa se sečenju folije, koja se pod uticajem temperature skuplja na određenoj ambalaži u zavisnosti od potrebe proizvoda.

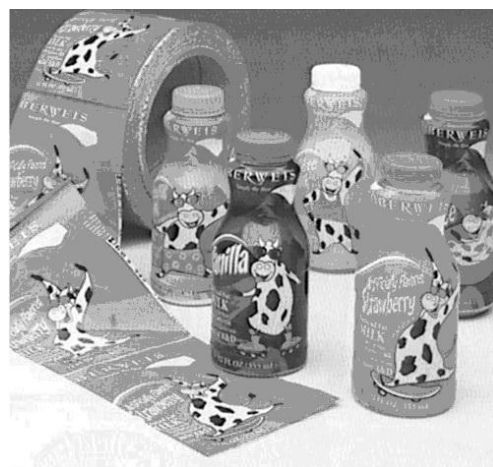
Pri štampanju folija primenjuje se proces duboke štampe. Treba voditi računa o tome da temperatura sušenja boje tokom procesa štampe ne bude previsoka da ne dođe do skupljanja folije. Kako su ove folije providne i dizajnirane da štite odštampane delove, one se uglavnom štampaju sa naličja.

Pri procesu pripreme štampe treba voditi računa o idejnom dizajnerskom rešenju etikete. Naime prilikom postavljanja etikete na proizvod dolazi do njenog deformisanja, sužavanja i skraćivanja, te treba pravilno odrediti dužinu sečenja etiketa i predvideti krajnji oblik pri pripremi štampe.



Slika 2. Šema proizvodnje termoskupljajuće etikete

Etiketa je u obliku creva koje se formira lepljenjem šava ili ultrazvučnim zavarivanjem. Na slici 3 je prikazana rolna sa etiketama za mlečni proizvod. Lepljenje je šire rasprostranjeno usled mogućnosti postizanja veće brzine stvaranja šava, čija su mehanička svojstva u ovom radu eksperimentalno ispitana. Pošto je lepak koji se koristi na bazi rastvarača, veoma su bitne osobine koje su potrebne da bi šav bio kvalitetan. Izbor rastvarača zavisi od mašine koja se koristi, parametara proizvodne linije kao što su brzina i temperatura i materijala od koga je izrađena folija, [5].



Slika 3. Rolna etiketa sa uzorcima ambalaže

Skupljanje termoskupljajućih folija na flašicama vrši se:

- pod dejstvom infracrvenog zračenja, koriste se visoke temperature, mali toplotni kapacitet, visoki temperaturni gradijent, ali je skupljanje nehomogeno,
- metodom tunela sa toplim vazduhom, koriste se visoke temperature, mali toplotni kapacitet, visoki temperaturni gradijent; skupljanje ovom metodom daje najbolje rezultate,
- metodom tunela sa parom, koriste se niske temperature, visok toplotni kapacitet, izuzetno niski temperaturni gradijent [2].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Određivanje mehaničkih svojstava je podrazumevalo proveru zateznih karakteristika etiketa u obimnom pravcu. Uzorci su uzimani iz procesa proizvodnje isecanjem epruveta širine 40 mm iz rolne "creva" pripremljenih za isporuku krajnjem korisniku. To znači da epruvete nisu skidane sa ambalaže, odnosno da nisu termički tretirane. Na ovaj način su određivana zatezna svojstva materijala folija i smicajna čvrstoća lepljenog spoja.

Ispitivanja su obavljena na servohidrauličkoj kitalici Instron 1120, slika 4a, uz upotrebu silomera od 500N. Epruvete su stezane u mehaničke čeljusti za ispitivanje folija tako da lepljeni spoj bude opterećen u poprečnom pravcu, slika 4b. Ispitivano je po pet epruveta iz svake grupe etiketa. Epruvete su pričvršćivane tako da lepljeni spoj bude otprilike na sredini rastojanja između čeljusti.



a)



b)

Slika 4. a) servohidraulična kitalica, b) epruveta ispitana zatezanjem,

Na osnovu zadate širine epruvete od 40mm i dostignute sile kidanja izračunava se jedinični napon prema jednačini 1 [6]:

$$\sigma = \frac{F}{B} \quad (1)$$

gde je:

σ - jedinični napon, N/mm,

F - sila kidanja, N i

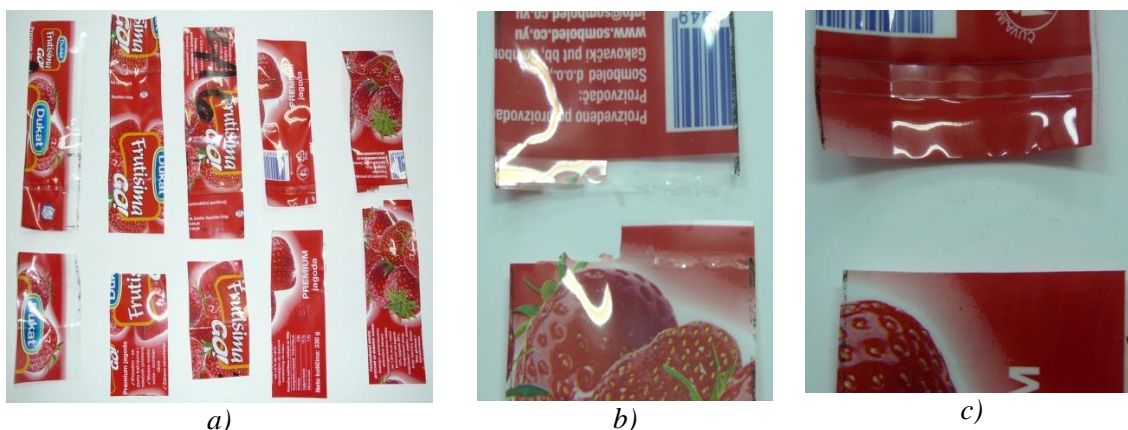
B - širina epruvete, mm

Ovo je metodologija koja se primenjuje kod ispitivanja grafičkih materijala, kad su u pitanju materijali istih debljina, ili materijali koji su definisani težinom.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Smicajna čvrstoća je ocenivana na isti način, a ne preko površine preklopljenog spoja. Naime, teško je bilo odrediti veličinu preklopljenog spoja, a i gotovo ni jedna epruveta nije pukla u zoni lepljenog spoja.

Ispitivano su četiri grupe epruveta. Prva grupa epruveta je bila etiketa koja je namenjena za proizvod "Frutisima". Izgled lomova je dat na slici 5. i u tabeli 1. U tabelama 1 - 4. dati su rezultati ispitivanja: sila F (N) i širina B (mm), kao i izračunati napon na osnovu datih podataka σ (N/mm), aritmetička sredina napona \bar{x} (N/mm) i standardna devijacija s (N/mm). Sa slike 5. možemo primetiti da je lom lepljenog spoja nastupio kod jedne epruvete i da je testerastog izgleda, dok je kidanje van spoja pravolinijsko.



Slika 5. Izgled loma a) ispitivane epruvete, b) kidanje po lepljenom spoju i c) kidanje izvan lepljenog spoja

Tabela 1. Rezultati ispitivanja etikete "Frutisima"

Oznaka epruvete	F N	B mm	σ N/mm	\bar{x} N/mm	s N/mm
F1	163	40	4,08	3,91	0,1126
F2	158	40	3,95		
F3	151	40	3,78		
F4	156	40	3,90		
F5	154	40	3,85		

Druga grupa epruveta je bila etiketa koja je namenjena za proizvod "Lemon". Izgled lomova je dat na slici 6. i u tabeli 2. Sa slike 6. možemo primetiti da su sve epruvete pukle van spoja, što znači da je osnovni materijal slabiji nego lepljeni spoj.



Slika 6. Izgled loma a) ispitivane epruvete, b) kidanje izvan lepljenog spoja

Tabela 2. Rezultati ispitivanja etikete "Lemon"

Oznaka epruvete	F	B	σ	\bar{x}	s
	N	mm	N/mm	N/mm	N/mm
L1	144	40	3,60	3,91	0,4181
L2	181	40	4,53		
L3	157	40	3,93		
L4	161	40	4,03		
L5	138	40	3,45		

Treća grupa epruveta je bila etiketa koja je namenjena za proizvod "Dukat". Izgled lomova je dat na slici 7. i u tabeli 3. Sa slike 7. možemo primetiti da je lom lepljenog spoja nastupio kod jedne epruvete i da je testerastog izgleda sa jednim prelazom iz gornje u donju zonu epruvete, dok je kidanje van spoja pravolinijsko.



Slika 7. Izgled loma a) ispitivane epruvete, b) kidanje po lepljenom spoju

Tabela 3. Rezultati ispitivanja etikete "Dukat"

Oznaka epruvete	F	B	σ	\bar{x}	s
	N	mm	N/mm	N/mm	N/mm
D1	134	40	3,35	4,02	0,6616
D2	183	40	4,58		
D3	186	40	4,65		
D4	131	40	3,28		
D5	169	40	4,23		

Četvrta grupa epruveta je bila etiketa koja je namenjena za proizvod "Somboled". Izgled lomova je dat na slici 8. i u tabeli 4. Sa slike 8. možemo primetiti da je lom lepljenog spoja nastupio kod tri epruvete i da je testerastog izgleda, dok je kidanje van spoja pravolinijsko.

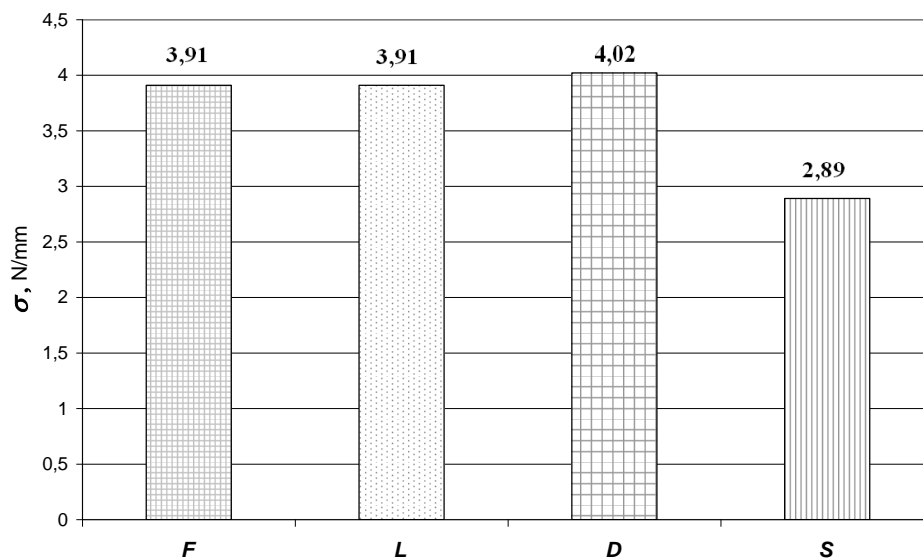


Slika 8. Izgled loma a) ispitivane epruvete, b) kidanje po lepljenom spoju c) kidanje izvan lepljenog spoja

TABELA 4. Rezultati ispitivanja etikete "Somboled"

Oznaka epruvete	F N	B mm	σ N/mm	\bar{x} N/mm	s N/mm
S1	119	40	2,98	2,89	0,1664
S2	113	40	2,83		
S3	112	40	2,80		
S4	125	40	3,13		
S5	108	40	2,70		

Na slici 9 je prikazan dijagram uporednih rezultata koji su dobijeni ispitivanjem epruveta sva četiri uzoraka, nakon što su izračunati srednji naponi za svaku vrstu etikete. Nešto slabije rezultate je pokazala "S" grupa epruveta, mada su i oni u potpunosti zadovoljavajući.



Slika 9. Uporedni rezultata dobijeni ispitivanjem epruveta sva četiri uzoraka

5. ZAKLJUČAK

Ispitivanje zatezne čvrstoće materijala termoskupljajućih folija i lepljenog spoja, veoma je bitno zbog njihove sve veće ekspanzije na tržištu ambalaže i uopšte zbog njihovog značaja i sve veće upotrebe u grafičkoj industriji. Svojstva koja su omogućile veliku primenu ovih folija su:

- štite ambalažu, jer su 360° obmotane oko nje,
- štampaju se sa naličja, tako da su odlična zaštita i za štampu,
- mogućnost dobrog štampanja, kao i to da je moguća reprodukcija svih boja,
- štite površinu staklenih flaša,
- smanjuju buku u proizvodnji gde se vrši punjenje flaša,
- smanjuju rasipanje stakla sa slomljene flaše,
- etiketa koja je skupljena se neće pomeriti sa flaše ni u vlažnim uslovima,
- velike mogućnosti prilikom dizajniranja i
- odlična mehanička svojstva.

Ispitivanja su pokazala da su svojstva ovih folija veoma dobre i ujednačene, kao i to da je čvrstoća lepljenog spoja visoka, tako da je njihova upotreba i primena za ove potrebe opravdana. Javljale su se dve vrste loma - po lepljenom spoju i van lepljenog spoja. Lom po lepljenom spoju je testerastog izgleda, a van lepljenog spoja je pravolinijski. Kidanje van lepljenog spoja je bilo mnogo češća pojava kod svih uzoraka tokom ispitivanja, tako da možemo zaključiti da je jačina

lepljenog sloja velika, tj. da se u većini slučajeva pokazivao jačim i od osnovnog materijala. Folija i lepljeni spoj izdržavaju velika opterećenja, tako da je njihova zaštitna i sigurnosna funkcija opravdana.

LITERATURA

- [1] M.Krgović, Grafički materijali, Tehnološko-metalurški fakultet, 2005.
- [2] www.kpfilms.com/en/products/shrink_sleeve_films.asp
- [3] R.Trajković, P.Živković, Štampanje I deo, Tehnološko-metalurški fakultet, 1998.
- [4] Dave Woods, Shrink Sleeve Label Distortion, Gravure, Oct 2005. 30-37.
- [5]. D.Mijin, skripta "Grafičke boje i lepkovi", Tehnološko-metalurški fakultet, 2006.
- [6] M. Krgović, D. Ošap, V. Konstantinović, O. Perviz, P. Uskoković, Ispitivanje grafičkih materijala, Tehnološko-metalurški fakultet, 2006.



THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF Zn-Co ALLOY COATING ON STEEL

PROUČAVANJE ELEKTROHEMIJSKOG TALOŽENJA PREVLAKE Zn-Co LEGURE NA ČELIKU

M.V. Tomić¹, J.B. Bajat², M.G. Pavlović¹, S. I. Stevanović³, Lj.J. Pavlović³

¹University of Eastern Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska

²University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, P.O.Box 3503,
11120 Belgrade, Serbia

³University of Belgrade, Institute of Electrochemistry ICTM, Belgrade, Serbia

¹Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Republika Srpska

²Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4,
11120 Beograd, Srbija

³Univerzitet u Beogradu, IHTM – Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, Beograd, Srbija
jela@tmf.bg.ac.rs

Abstract

The electrochemical deposition of Zn-Co alloy coatings on steel was investigated. The coatings were deposited galvanostatically from sulphate and chloride plating baths at 25 °C. The influence of plating bath on the deposition potential and current efficiency was investigated by chronopotentiometric and polarization measurements. The morphology of alloy coatings was determined by atomic force microscopy (AFM).

From the results obtained the influence of plating bath on the current efficiency was shown, as well as the influence of deposition current density on the morphology of alloy coatings.

Key words: Steel, Zn-Co coating, Current efficiency, Morphology

Izvod

Ispitivano je elektrohemijsko taloženje prevlaka Zn-Co legura na čeliku. Legure su taložene galvanostatski iz sulfatnih i hloridnih rastvora na 25 °C. Uticaj vrste rastvora za taloženje na potencijal taloženja i iskorišćenje struje prilikom taloženja je ispitivan primenom hronopotenciometrijske metode i polarizacionih merenja. Morfologija prevlaka je karakterisana mikroskopijom atomskih sila (AFM).

Na osnovu dobijenih rezultata pokazan je uticaj rastvora za taloženje na iskorišćenje struje, kao i uticaj gustine struje taloženja na morfologiju prevlaka Zn-Co legura.

Ključne riječi: čelik, Zn-Co legura, iskorišćenje struje, morfologija

UVOD

Cink ima odličnu korozionu stabilnost prema delovanju atmosfere što ga je učinilo najšire korišćenom zaštitnom prevlakom na čeliku. Prevlake cinka se mogu dobiti različitim postupcima: potapanjem, mehaničkim prevlačenjem, elektrohemijom, šerardizovanjem i toplim raspršivanjem [1]. Elektrohemijsko taloženje ima niz prednosti nad ostalim postupcima za dobijanje prevlaka legura, kao što su: finija struktura i veća koroziona stabilnost ovako dobijene legure, laka kontrola uslova taloženja, lako kontrolisanje sastava legura, mogućnost dobijanja tankih filmova legura, potrebno je malo naknadne površinske obrade legura pre njihove direktne primene i dr. [2,3].

Elektrohemijski dobijene prevlake legura cinka su posebno interesantne zbog svoje dobre korozione stabilnosti, naime, one mogu da pruže i nekoliko desetina puta dužu zaštitu čelika od

korozije u poređenju sa pocinkovanim čelikom [4-7]. Postoje četiri najvažnije vrste rastvora za taloženje prevlaka legura cinka, i to su: cijanidni, kiseli, alkalni i neutralni rastvori [1]. Da bi legura imala dobra zaštitna svojstva ona mora da ima ili malo poroznu strukturu sa visokim sadržajem Zn, koji je manje plemenit od čelika (žrtvujući film) ili visok sadržaj legirajućeg elementa koji je sklon pasivaciji u određenoj korozionoj sredini [8-10]. Koroziona stabilnost legura vrlo mnogo zavisi od sastava i homogenosti legure, a oni zavise od parametara taloženja [11-13].

Najpoznatije elektrohemijski dobijene prevlake legura cinka su: Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Mn, Zn-Cd i Zn-Sn. U ovom radu su ispitivane elektrohemijski taložene legure Zn-Co sa malim sadržajem Co. Analiza ove legure se odnosila na ispitivanje uticaja vrste rastvora za taloženje na potencijal taloženja i morfologiju legura. Legure Zn-Co su taložene galvanostatski iz sulfatnog i hloridnih rastvora sa različitim sadržajem Co^{2+} jona u rastvoru za taloženje.

EKSPERIMENTALI DEO

Elektrohemijsko taloženje Zn-Co legura

Legure Zn-Co su taložene galvanostatski:

- iz hloridnog rastvora sledećeg sastava [14]: $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$; $0,4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$; $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, $0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ od, (pH vrednost rastvora 5,5), na temperaturi od 25°C .
- iz sulfatnog rastvora sledećeg sastava [15]: $0,33 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0,32 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$, $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ (pH vrednost rastvora 5,0), na temperaturi od 25°C .

Sve hemikalije su bile p.a. čistoće. Radna elektroda za taloženje legura bila je od čelika, ISO T 57. Pre elektrohemijskog taloženja Zn-Co čelik je mehanički poliran abrazivnim papirima No 240, 360, 800 i 1000, ispiran destilovanom vodom, a potom odmašćivan u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu tokom 30 s, ispiran destilovanom vodom i nagrizan u HCl (1 : 1), ispiran vodom i sušen. Pomoćna elektroda je bila spiralna traka od Zn visoke čistoće (99,995 mas.%). Referentna elektroda u svim eksperimentima je bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Svi potencijali su izraženi u odnosu na ZKE.

Elektrohemijsko taloženje Zn-Co legura iz različitih rastvora na čeliku ispitivano je metodom linearne voltametrije, pomoću računarski vođenog potencijostata (PAR M273A, softver PAR M352/252 verzija 2.01), sa brzinom promene potencijala od 1 mV s^{-1} .

Površinska morfologija

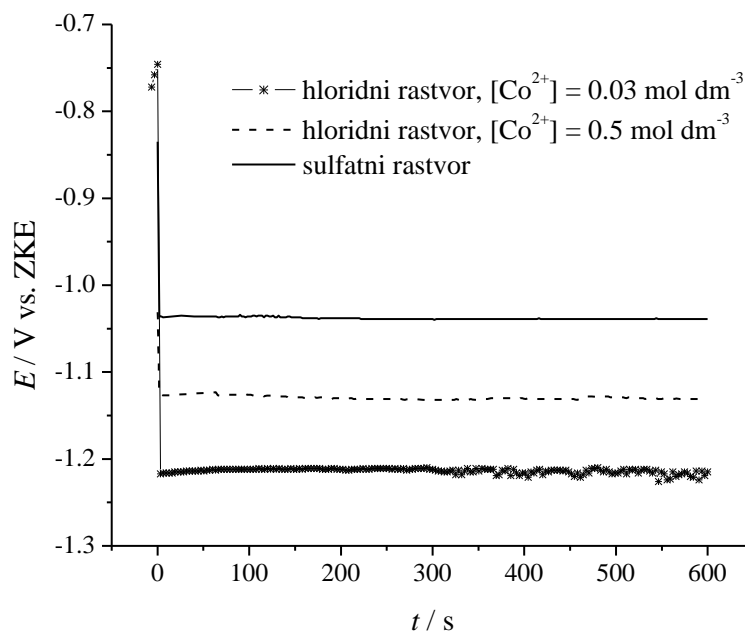
Morfologija Zn-Co prevlaka je ispitivana mikroskopijom atomskih sila (AFM), mikroskopom NanoScope 3D (Veeco, USA). Mikroskop je radio u oscilujućem režimu ("tapping mode") pri normalnim uslovima. Korišćena je silikonska sonda sa konstantom opruge $20\text{--}80 \text{ N m}^{-1}$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Elektrohemijsko taloženje Zn-Co legure

Na slici 1 prikazane su galvanostatske krive taloženja Zn-Co legura gustinom struje od 2 A dm^{-2} iz sulfatnog i hloridnih rastvora, različitih koncentracija Co^{2+} jona. Sa slike se može videti da potencijal taloženja vrlo mnogo zavisi od vrste rastvora za taloženje, kao i od sadržaja Co^{2+} u rastvoru za taloženje. Naime, Zn-Co legura se taloži na potencijalu od $-1,21 \text{ V}$ iz hloridnog rastvora sa većim sadržajem Co^{2+} jona. Potencijal taloženja u hloridnom rastvoru sa manjim sadržajem Co^{2+} jona raste na $-1,13 \text{ V}$, dok u sulfatnom ima najvišu vrednost, $-1,04 \text{ V}$. Na osnovu slike 1 može se zaključiti da se Zn-Co legure talože sa najmanjom prenapetošću iz sulfatnog rastvora. Razlike u prenapetosti taloženja legura iz različitih rastvora ukazuju da se legure talože različitim mehanizmima.

Sadržaj Co^{2+} jona u rastvoru na taloženje ne utiče samo na potencijal taloženja Zn-Co legura nego i na iskorišćenje struje. Naime, Zn-Co legure se talože sa većim iskorišćenjem struje iz hloridnog rastvora sa većim sadržajem Co^{2+} jona, u odnosu na hloridi rastvor sa manjim sadržajem Co^{2+} jona.

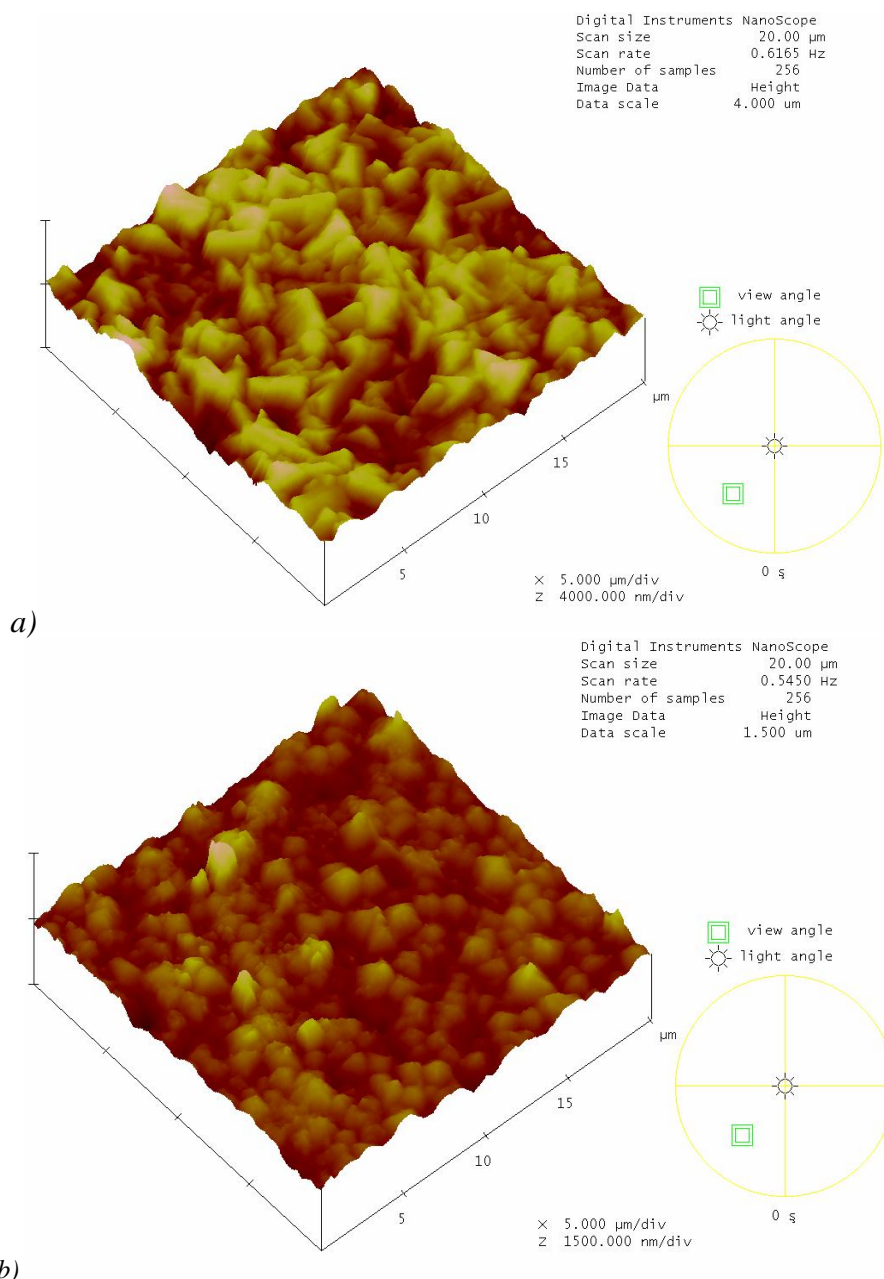


Sl. 1. Galvanostatske krive taloženja Zn-Co legura iz hloridnog i sulfatnog rastvora gustinom struje od $2,0 \text{ A dm}^{-2}$

Morfologija Zn-Co legura

Uticaj rastvora za taloženje na morfologiju prevlaka Zn-Co legura je ispitivan mikroskopijom atomskih sila (AFM). Na slici 2. su prikazane trodimenzionalne AFM mikrofotografije prevlaka Zn-Co legura taloženih iz hloridnih rastvora sa različitim sadržajem Co^{2+} jona, gustinom struje od 2 A dm^{-2} .

Taloženjem iz hloridnog rastvora obe ispitivane koncentracije dobijaju se homogene prevlake Zn-Co legura, dobre pokrivenosti i različite morfologije. Prevlaka legure koje je taložena iz rastvora sa manjim sadržajem Co^{2+} jona (sl. 2 a) se sastoji iz aglomerata kristalnih zrna u obliku pločica, dužine od oko $2\text{-}5 \mu\text{m}$. Na sl. 2 b prikazane su prevlake Zn-Co legure taložene iz hloridnog rastvora sa većim sadržajem Co^{2+} jona, koja se sastoji od aglomerata kristalnih zrna manjih dimenzija, u obliku malih kupa.



Sl. 2 AFM fotografije Zn-Co prevlaka legura taloženih gustinom struje od $2,0 \text{ A dm}^{-2}$ iz hloridnog rastvora sa različitim sadržajem Co^{2+} : a) $0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Co}^{2+}$ i b) $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Co}^{2+}$

ZAKLJUČCI

Na osnovu prikazanih rezultata pokazano je da:

- Legure Zn-Co se istom gustinom struje talože na različitim potencijalima iz sulfatnog i hloridnih rastvora različite koncentracije Co^{2+} jona u rastvoru za taloženje. Najmanja prenapetost taloženja je u sulfatnom rastvoru, a najveća u hloridnom rastvoru sa većim sadržajem Co^{2+} jona. Zn-Co legure se talože sa većim iskorišćenjem struje iz hloridnog rastvora sa većim sadržajem Co^{2+} jona.
- Taloženjem iz oba hloridna rastvora dobijaju se homogene prevlake Zn-Co legura različite morfologije. Aglomerati većih dimenzija se dobijaju taloženjem iz hloridnog rastvora sa manjim sadržajem Co^{2+} jona.

Zahvalnica

Zahvaljujemo se Ministarstvu nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije (*Projekat br. 142061*) i Ministarstvu nauke i tehnologije Republike Srpske (*Projekat: „Razvoj tehnologije dobijanja funkcionalnih, ekološki prihvatljivih zaštitnih nano-prevlaka Zn-Co na čeliku“*).

LITERATURA

- [1] Bajat, J.B., *Prevlake legura cinka – elektrohemijsko dobijanje i koroziona stabilnost*, SITZAMS, Beograd, 2009.
- [2] Đorđević, S., Maksimović, M., Pavlović, M., Popov, K. *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, Beograd, 1998.
- [3] Gorbunova, K.M., Polukarov, Y.M., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Eds. Tobias, C.W., Delachay, P. Vol.9, John Wiley and Sons, New York, 1976, pp.5.
- [4] Kautek, W., Sahre, W., Paatsch, W., *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 1151-1157.
- [5] Graedel, T.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136, 193C-203C.
- [6] Karwas, C., Hepel, C., *J. Electrochem. Soc.* 1989, 136, 1672-1678.
- [7] Gomez, E., Alcobe, X., Valles, E., *J. Electroanal. Chem*, 2001, 505, 54-61.
- [8] Rajagopalan, S.R., *Metal Fin.* 1972, 70, 52-58.
- [9] Lay, D.E., Eckles, W.E., *Plat. Surf. Fin.*, 1990, 10.
- [10] Kirilova, I., Ivanov, I., Rashkov, St., *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27, 1380-1384.
- [11] Pech-Canul, M.A., Ramanauskas, R., Maldonado, L. *Electrochim. Acta*, 1997, 42, 255-260.
- [12] Elkhatabi, F., Benballa, M., Sarret, M., Muller, C., *Electrochim. Acta*, 1999, 44, 1645-1653.
- [13] Swathirajan, S., *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, 671-680.
- [14] Loar, G.W., Romer, K.R., Aoe, T.J., *Plat. Surf. Fin.*, 1991, 3, 74-78.
- [15] Stankeviciute, A., Leinartas, K., Bikulcius, G., Virbalyte, D., Sudavicius, A., Juzeliunas, E., *J. Appl. Electrochem.*, 1998, 28, 89-95.

AUTHORS INDEX/INDEKS AUTORA

A

Aćimović-Pavlović Zagorka I-87,
Adziski Ranko M-22,
Aerts Guido PL-02,
Aleksić Vojislav I-99,I-109,
Aleksić Vujadin I-22,
Andrić Ljubiša I-87,
Angjusheva Biljana M-22,
Apostolov Suzana Lj. I-64,
Arsenijević Zorana I-86,
Arsenović Božidarka I-06,M-05,M-06
Arsenović Milica I-07,
Ašonja Goran I-93,
Avdeev G. M-12,

B

Bajat J.B. M-14, M-26,
Bajić Biljana I-25,
Bajić D. I-61,
Bajić Nikola M-09, M-10, M-13,
Balanović Ljubiša M-20,
Banjanin Milorad I-75,
Batinić Bojan E-09,
Behrami Aziz I-23,
Bera Oskar I-12,I-33, M-07,
Bjelić Draženko E-23,
Blagojević Branislav I-06,
Blazevska Gilev Jadranka I-62, I-63,
Blečić Dragoljub I-46,I-61, I-97,
Blečić Ž. I-61,
Bobić Biljana M-10,
Bogoeva Gaceva Gordana M-01,
Bojanić Vaso M-24,
Bokorov Miloš M-29,
Bošković G. I-85,
Bošković Ljubiša I-53,
Božičković Ranko E-24,
Božičković Zdravko E-24,
Bozinovski Zoran Lj. I-91,
Broćeta Gordana M-15, M-16,
Bučko M.M. M-14
Budinski-Simendić Jaroslava I-58,I-59,
Bukumira Sandra I-97,

C

Cakić Suzana I-58, I-59,

Capeska Bogatinoska Dijana I-40,
Cekova Blagica I-50,
Chamovska Dragica I-41,
Cocić Mira I-01,
Cukut Siniša I-60,
Cvetković Biljana E-08, I-28,
Cvetković Tatjana I-65,,
Cvetkovska Maja I-41,

Č

Čamagić Ivica M-04,
Čanadanović-Brunet Jasna I-68, I-69, I-111,
Čikara Dejan M-04,

Ć

Ćalić Nadežda I-87,
Ćetković Gordana I-68, I-69, I-111,
Ćosović Vladan M-20,,M-24,

D

Dalmacija Božo PL-09,
Darkovska-Serafimovska Marija I-34,
Delić Stanislava E-08,
Despotović Branko I-55,
Dević Snežana I-01,
Dimitrovski Dejan E-04, I-91,
Dimova Vesna I-71, I-72,
Divčić Miodrag M-05,
Dobrev Ek. M-12,M-11
Dobrovoljska Ts. PL-04,
Domazet Siniša I-74,
Došenović Irena I-37,
Došenović Mirjana I-37,
Došić Aleksandar I-09, I-90,I- 100,
Dugić Marica I-18,
Dugić Pero I-18, I-99,
Dunović Saša I-60,

Dž

Džinić N. I-47,

Đ

Đilas Sonja I-66, I-68, I-69, I-111,
Đorđević A. I-04,
Đorđević A. E-16,
Đorđević Ljiljana E-03,

Dordić D. I-79,
Đukić B. I-101,
Đukić Biljana E-14,
Đukić Veljko E-14,E-15,
Đuković Jovan I-112,
Đurić Nataša M-28,
Đuriš Mihal I-86,

E

Enkela Nočka E-22,

F

Fidancevska Emilija I-67, M-22,
Filipović Flada I-11,
Filipovic S. I-47,
Filipović Vlada I-16,
Filipović-Petrović L.I-10,
Filipović Radislav M-30,

G

Garić-Grulović Radmila I-86,
Gegić Brankica E-07,E-23,
Genadiev V.I-39,
Gentian Hyka E-05,
Georgieva M. M-1, M-12,
Giannakopoulos Konstantinos P. M-29, M-30,
Gjergjindreaj Elibjonda E-05, I-03,
Gjorgievski N. I-26,
Gjorgjioski Mile I-40,
Gligorić Miladin I-79, I-90,I-102, I-112,
Glušac Miroslav I-87,
Golubović Dušan I-81,
Grabulov Vencislav M-09,
Grbavčić Željko I-86,
Grbić Boško I-86,
Grbić Jasna I-11, I-15, I-16,
Grchev Toma I-41,
Grdić Zoran M-18,
Grubišić Mirko E-01,
Grubor-Lajšić Gordana I-49,
Grujić I. I-85,
Grujić R. I-102,
Grujić Radoslav I-80, I-85,
Grujić Senka I-37,
Gubić Jasmina I-28,
Gulišija Zvonko I-42, M-23,
Gyura Julianna I-27,

H

Hadži Jordanov Svetomir PL-06,
Hrnjez Dajana V. I-108,
Hrussanova A. I-21,
Hyka Gentian I-03,

I

Ikonić P. I-47,
Ilić Božo I-30, I-51, I-52,
Ilić Ilija I-42,
Ilić N. I-08,
Ilić Olivera I-58, I-59,
Iličić Mirela D. I-108,
Iliev Mile E-29,
Ilievska Tatjana I-92,
Ivanović Boško I-06,
Ivanović-Knežević M. I-104,

J

Janić Hajnal Elizabet I-89, I-98
Janjušević Z. M-23,
Jašo Vladislav I-58,
Jevrić Lidija R. I-84,
Jevtić Dragica M-15, M-17,
Jevtić-Mučibabić Rada I-11,I-15, I-16,
Jokanović M. I-47,
Jokanović Svjetlana E-09,
Jokić Aleksandar PL-07,
Jošanović Aleksandra M-08,
Jotanović Milovan I-101, I-109, I-90, PL-05,PL-08,
Jovanović Bratislav Ž. I-84
Jovanović Jasmina I-65
Jovanovski Vojo M-22
Jovičić Mirjana I-12M-07,
Jozefita Marku I-23, I-48, M-21,
Juranić Ivan E-26

K

Kabić Dragica I-16 ,
Kanurić Katarina G. I-108,
Karastojković Zoran M-02,M-03, M-09, M-23,
Kebert Marko I-38,
Kešelj Dragana I-57,
Kevrešan Žarko I-89-, I-98,
Kiproviski B., I-36,
Knez Željko I-66,
Knežević Nebojša I-60,
Kocić Gordana I-65,

Kojić Danijela I-49,
Kokeza Gordana E-10,
Kostadinova Hristina I-77,
Kostov Ana I-45,
Kovačević Zorica M-02, M-03, M-23,
Kowal Andrzej PL-01,
Kozeta Vaso I-23, I-48, E-22, M-21,
Krastev Ivan PL-04,, I-21,
Krstić Božidar E-20, I-54,
Krstić Ivan E-11, E-12, E-13,
Krstić Ivan I-54,
Krstić Nenad I-65,
Krstić Vojislav E-20,
Kuvendziev Stefan E-04, I-02, I-91,
Kuzmanovski Tome E-25,

L

Lalić Željko I-07,
Lalović Milenka M-28,
Lalović Milisav I-13, M-08,
Lazarević Igor I-75,
Lazarević V. E-11, E-12, E-13,
Lazić Dragica I-57
Lazić Vinko E-06, E-07,
Lazova Daniela I-41,
Lepojević Žika I-109,
Lisichkov Kiril E-04, I-02, I-91,
Logar Mihovil I-01,
Lončar Eva I-37,
Lončarević Ivana E-19,
Lopičić Zorica E-01,
Lučić Ranka I-56,

M

Macura Radmila I-18,
Majstorović Mirko I-43,
Maksimović Dragan M-05,
Malenčić Đ. I-36,
Malešević Zoranka I-112,
Manasijević Dragan M-19,
Marinković Valentina I-09,
Marinović-Cincović Milena I-59,
Marković Branislav I-19,
Marković Branislav I-20, I-42, M-19,
Mastilović Jasna I-107, I-28, I-89, I-98,
Matić Jovana I-15, I-33,
Matijević Borko M. I-24,
Matković Vladislav I-19, I-20, I-42,
Medaković Vlado E-25, I-93,
Medić Đorđe I-27,

Memić Mustafa I-56,
Mičić Vladan I-99, I-109, I-110,
Mihailović M.M-23,
Mijić Lj. I-10,
Miladinović J. I-36,
Milanović Spasenija D. I-108,
Milanović M. Marija M-30,
Milenović Dragan I-09,
Milić Davor E-25,
Miljković Milena I-14,
Milojković Jelena E-01,
Milosevski D. I-67,
Milošević Bratislav M-27,
Milović Lj. M-25,
Minić Duško M-19,
Mirjanić Dragoljub Lj. I-32,
Mišan Aleksandra I-27,
Mišković-Stanković V.B. M-14,
Mitev Trajce E-17, E-18, E-28, E-29,
Mitrevica Elizabeta I-44,
Mitrović Đorđe E-24,
Mojčić Bojana I-76,
Mojsov Kiro I-17,
Mokhtar Mohamed M-06,
Mošorinac S.T. I-106,
Murković Michael PL-03,

N

Nasov Ilija I-77
Nešković-Markiće Dragana E-06, E-07, E-23,
Nestorovska-Gjosevska Biljana I-34,
Nikolić Aleksandar E-02,
Nikolić I. I-61,
Nikolić M. Ljubica M-30,
Nikolić Milan P. M-29,
Nikolić Ružica I-65,
Nježić Zvonko E-08, I-28,
Novaković Aleksandra I-28, I-33, I-89,
Novaković B. I-80,
Novaković V. I-102,
Novaković Vojislav M-28,
Numić Zdravko I-75,

O

Obrenović Zoran M-30,
Očić Ozren I-78,
Okanović Dj. I-08, I-47,
Orlović Saša I-38,

P

Pajin Biljana E-19, I-27,
Palić D. I-08,
Panjkov Svjetlana E-07,
Patarić A. M-23,
Pavličević Jelena I-12, M-07,
Pavlova Valentina I-31,
Pavlović Lj.J. I-101,,I-73, M-26,
Pavlović Miomir G., M-24, I-101, I-73, M-26,
M-14,
Pavlović Miroslav M. M-24,
Pavlović Nikolina I-76,
Pavlovska Gorica I-34, I-35,
Pejović Branko I-79, I-90,M-04,
Pekez Jasmina M-13,
Pelemiš Svetlana I-32,
Penavin-Škundrić Jelena I-57,
Perišić-Janjić Nada U. I-64,
Peruničić M. I-104,
Perušić M. I-79, M-30,
Petrova M. M-11,M-12,
Petrović Anita I-30,
Petrović J.I-10, I-83,,
Petrović Milica I-14,
Petrović Slobodan D. I-64,
Petrović Z. S. I-59,
Petrović Zoran I-109,I-99,I-110,
Petrović-Gegić Anita I-29,
Petrovska Marija I-88,
Petrovski Blagoj M-10,
Pilić Branka I-33, M-07,
Podunavac-Kuzmanović Sanja I-82,
Pola Josef I-62,I-63,
Popović Boris M. I-38,
Popović Milan I-36, I-49,
Popović Milena E-03,
Popović Miletić Nataša M-16,
Prvulović Dejan I-49,
Psodorov Đorđe E-08,
Pucarević Mira I-43,
Purenović Milovan I-14,

R

Radić Nebojša I-93,
Radić Nenad I-86,
Radičević Radmila I-12, I-58,
Radivojević Stevan I-11, I-15,I-16,
Radojević Zagorka I-07,
Radosavljević J.E-16,

Radosavljević Zoran M-09,
Radović Vesela I-25, I-43,I-74,
Radović Žarko I-13, M-08,
Radović Zoran E-25,
Radusin Tanja I-33, I-89,
Rajković M. B. I-04, I-05, I-83,
Ranogajec Marjan I. I-108,
Raos M. E-16,
Ristić Ivan I-58,
Ristić Nenad M-18,
Ristić S. I-59,
Rodić Dragana I-32,

S

Sakač Marijana I-27,
Sando D. I-80,
Savatović Slađana I-68, I-69,I-111,
Savić Aleksandar M-17,
Savić Branko I-30, I-51,I-52,
Savić Ivan I-09,
Savić Ivana I-09,
Savković-Stevanović J. I-103, I-104,I-105, I-106,
Sibinović Predrag I-09,
Simić Miloš M-10,
Smolović Dejan I-46,
Sokić Miroslav I-19, I-20,I-42,M-19,
Spasovski Orce E-17, E-18,E-28, E-29,
Srdić Vladimir V. I-76, M-29,
Srebrenkoska Vineta I-40,M-01,
Stajić Trošić Jasna M-19,
Stanisavljević M. E-11,
Stanisavljević M. E-13,
Stanisavljević Miodrag E-12,
Stanisavljević Nemanja E-09,
Stankov Stanko I-94, I-95, I-96,
Stanković A. M-25,
Stanković Milenko M-16,
Stanojević D. I-04, I-05,I-83,
Stavrić Božidar PL-08,
Stevanović Dragi E-01,
Stevanović S. I. M-26,
Stojadinović Slobodan M-09, M-13,
Stojanović Mirjana E-01,
Stoychev D. M-11, M-12,
Suljkanović Midhat PL-05,

Š

Šaranović Žana E-08, E-19,
Šereš Zita E-19, I-27,
Šetrajčić Jovan P. I-32,

Škerget Mojca I-66,
Škipina Blanka I-32,
Šobot-Pešić Željka E-06, E-07, E-23,
Šoronja Simović Dragana E-19,
Štajner Dubravka I-38,
Štrbac Nada I-19, M-19,

T

Tadić Goran I-05,
Tadić Nebojša I-13,
Tadić Vanja I-27,
Takić Ljiljana E-11, E-13, E-12, E-16,
Talić Nadežda M-19, M-20, M-24, PL-10,
Tanasić Lj. M. I-59,
Tanevska Stojne I-35,
Tasić T. I-47,
Tica N. I-08,
Todić Aleksandar M-04,
Todić Tomislav M-04,
Todorova Slavica I-88,
Tomić Milorad I-04, I-05, I-73, I-101,
I-100, M-14, M-26,
Tomić Radoljub E-21,
Tomić Z. I-04,
Tomović V. I-47,
Tomovska J. I-26,
Tomovska N. I-26,
Topličić-Ćurčić Gordana M-18,
Torbica Aleksandra I-107,
Tošković D. I-04, I-05, I-83,
Tot Bojana E-09,
Trajkovska Anita I-70, I-77,
Trajkovska Petkoska Anka I-70, I-77,
Trifunčević Budimka M-05,
Trompeska Mirjana I-40,
Tumbas Vesna I-66, I-111,

U

Urošević Snežana E-10,

V

Valbona Hoxha E-22,
Vasić M. I-102,
Vasiljević Ivana I-25, I-43,
Vasiljević Ljubica I-57,
Vasković Srđan E-25, I-93,
Vassilev V. I-67,
Vaštag Đendi Đ. I-64,
Velimirović Sonja D. I-84, I-82,

Veljić Darko M-10,
Vojislav Aleksić I-110,
Vučenović Siniša M. I-32,
Vujadinović D. I-80,
Vujadinović Radoje I-53,
Vujić V. I-10,
Vukčević Mira I-46, I-97,
Vukić Vladimir R. I-108,
Vukosavljević A. I-61,
Vulić Jelena I-68, I-69,

X

Xhagolli (Pinguli) Luljeta E-05, I-03,

Y

Yanev I. I-39,

Z

Zakić Dimitrije M-17,
Zavargo Zoltan PL-07,
Zdjelar Gordana I-25,
Zekić V. I-08,
Zrilić M. M-25,
Zsigrai István J. I-24,

Ž

Žerajić S. I-105,
Živančev Dragan I-107,
Živanović M. I-80,,
Živković Branislav M-28,
Živković Dragana I-19, I-45, M-19, M-20,
Živković Dušan M-27,
Živković Jasmina I-28,
Živković L. I-103,
Živković N. E-16,
Živković P. M-25,
Živković Živan I-57,

SPONZORI



ENVIRONMENT PROTECTION FUND OF
THE REPUBLIC OF SRPSKA
ФОНД ЗА ЗАШТИТУ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ
РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ

www.ekofondrs.org

info@ekofondrs.org

PREDRAG TOMIĆ, Ph.D.
manager

78000 Banja Luka
Vidovdanska 37
e-mail: tomicp@teol.net
e-mail: tomicp@ekofondrs.org

tel./fax: +387 (0)51 231 390
231 391
mob.phone: +387 (0)65 522 939



DOO "IPIN"

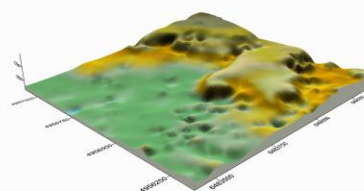
INSTITUT ZA PRIMIJENJENU GEOLOGIJU I VODOINŽENJERING

BIJELJINA, Vidovdanska br. 48; **BEOGRAD**, Spasovdanska br. 8/3

Tel. +387 55 201-920; Mob. +38765/629-291; +38765/516-397

www.ipininstitut.com E-mail: ipininstitut@spinter.net

**BUNARI DOO "IPIN" SE GODINAMA KORISTE
ZA VODOSNABDJEVANJE GRADOVA, FABRIKA I ZA
PROIZVODNJU FLAŠIRANE MINERALNE I
IZVORSKE VODE I ODVODNJAVANJE RUDNIKA**



**HIDROGEOLOŠKA ISTRAŽIVANJA I IZVOĐENJE BUNARA,
GEOMEHANIKA, EKOLOGIJA, VODOINŽENJERING**



Tel: centrala 053/810-111 053/812-541, generalni direktor 053/811-911

Rafinerije ulja a.d. Modriča je da u oblasti proizvodnje motornih ulja maziva i funkcionalnih tečnosti ostvari lidersku poziciju na tržištima zemalja bivše Jugoslavije.

Cilj nam je da budemo uvažavan i poštovan poslovni partner, prepoznatljiv po visokoj poslovnosti i tradicionalno razvijenim i njegovanim odnosima sa kupcima i krajnjim korisnicima u zaštiti njihovih interesa, kao i interesa dioničara kompanije.

Biti poželjan partner, poznat po stabilnim i visoko kvalitetnim nivoom svojih proizvoda i usluga, partner čije su temeljne vrijednosti:

- zadovoljstvo kupca kvalitetom proizvoda i pravovremenom isporukom;
- zadovoljstvo zaposlenih;
- zadovoljstvo akcionara kroz ostvarenje očekivanog profita
- zadovoljstvo društvene zajednice u zaštiti čovjekove okoline i doprinosu poboljšavanja ekonomskog blagostanja uz racionalno korištenje energetske resursa.



RAFINERIJA NAFTE BROD

74450 Bosanski Brod, Bosanski Brod Svetog Save bb



Telefon: (053) 612 151, Fax: (053) 612 155, E-mail: raf.naf_s.brod@dobo.net

Rafinerija nafte Brod pokrenuta je u novembru prošle godine. "Kapacitet stare linije prerade iznosi 1 200 000 tona sirove nafte godišnje i ruski kupac je ovom dinamikom proizvodnje omogućio potpuno upošljavanje kapaciteta". Rafinerija nafte Brod radi punim kapacitetom, a plan rekonstrukcije i revitalizacije postrojenja teče utvrđenom dinamikom.

U pripremi je i puštanje u pogon više sekcija, kojima će biti poboljšani ekološki parametri životne sredine, kao i punjenje barži na rijeci Savi za osposobljavanje pristaništa za otpremu naftnih derivata. Pokretanjem ovog kapaciteta stvaraju se preduslovi za zapošljavanje 243 novih radnika i proizvodnju derivata dobrog kvaliteta u skladu sa evropskim standardima, što je rezultiralo i pokretanjem inicijative za izmjenu Odluke o kontroli kvaliteta tečnih naftnih goriva. "Ovom inicijativom išlo se u pravcu smanjenja učešća sumpora u dizel - gorivu. Cilj je povećati kontrolu tržišta prilikom uvoza i prometa nekvalitetnog dizel-goriva i omogućiti bolju zaštitu životne sredine".



HEMIJSKA INDUSTRIJA / CHEMICAL INDUSTRY

AD „DESTILACIJA“

Ul. Svetog Save 79
TESLIĆ

ŽR. 551025-00001319-37 BANJALUČKA BANKA

ŽR. 552008-00011970-39 HYPO BANKA

MATIČNI BROJ: 1057189 JIB: 441295610009



ISO 9001:2000



HACCP 093H/2009

TELEFONI:

direktor 00387-53-431-112

centrala 00387-53-431-300

prodaja 00387-53-431-799

uvoz-izvoz 00387-53-431-379

TELEFAX: 00387-53-431-796

e-mail: office@destilacija.net

PIB: 401295610009

www.destilacija.net

Hemijska industrija „Destilacija“ Teslić je osnovana 1896. godine i organizovana je radi kao Akcionarsko društvo i danas upošljava 400 radnika. Osnovna djelatnost je hemijska prerada drveta postupkom suve destilacije. Glavni proizvodi su: drveni ugalj (9000 t/g), briket drvenog uglja (2500 t/g), sirćetna kiselina - prehrambena i tehnička (kao 100%-na 650 t/g), više vrsta sirćeta (aromatizovano, alkoholno, vinsko i jabukovo). Drveni ugalj ima široku primjenu: u industriji ferolegura (reduktor), hemijskoj industriji, domaćinstvu (gril) i dr. Pakuje se u asortimanima 3, 5, 10 i 15 kg. Isporučuje se i u rinfuzi.



Briket drvenog uglja se dobiva presovanjem sitnih frakcija uglja. Koristi se u domaćinstvu (gril) i u industriji mesa (sušenje). Pakuje se u asortimanima 3, 5, 10, 15 i 25 kg.

Sirćetna kiselina, koncentracije 80% i 9%, služi kao aditiv i konzervans u prehrambenoj industriji i domaćinstvu. Isporučuje se u autocisternama, plastičnim balonima od 3, 5, 50 lit.; kontejnerima od 1000 lit. i plastičnim bocama od ¼, ½, i 1 lit.

Aromatizovano sirće (sa bijelim lukom i limunom; sa aromatičnim biljem; sa paprikom) je proizvod alkoholnog sirća i aromatičnih, ljekovitih i začinskih biljaka u kome su ekstrahovane arome, boje i eterična ulja pa zato ima izraženu karakterističnu aromu i ukus. Pakuje se u PET boce po 0,7 lit. i upotrebljava isključivo u domaćinstvu.

Voćno sirće (vinsko i jabukovo) je proizvod životnih procesa mikroorganizama koji aerobnom fermentacijom oksiduju etil-alkohol u sirćetnu kiselinu. Pored sirćetne kiseline ono sadrži i ekstraktivne materije, uglavnom ugljene hidrate, bjelančevine i soli. Pakuje se u PET boce po 0,7 lit. i upotrebljava isključivo u domaćinstvu.

Kvalitet proizvoda je primarni cilj „Destilacije“ što je potvrđeno raznim domaćimi međunarodnim priznanjima od čega je najznačajnija nagrada na međunarodnom poljoprivrednom sajmu u Novom Sadu „pehar Novosadskog sajma za visok kvalitet sirćetne kiseline i 9 zlatnih medalja za visok kvalitet sirćeta“.

Usvojen je sistem menadžmenta kvalitetom ISO 9001:2000 i sistem proizvodnje bezbjedne hrane HACCP, dobijeni su sertifikati za navedene međunarodne standarde što je još jedna potvrda kvalitetnog rada odnosno kvalitetnih proizvoda.



*CIP - Каталогизација у публикацији
Народна и универзитетска библиотека
Републике Српске, Бања Лука*

66.02-9(082)(0.034.2)

54(082)(0.034.2)

502/504(082)(0.034.2)

*МЕЂУНАРОДНИ конгрес "Инжењерство, екологија и
материјали у процесној индустрији" (2 ; 2011 ;
Јахорина)*

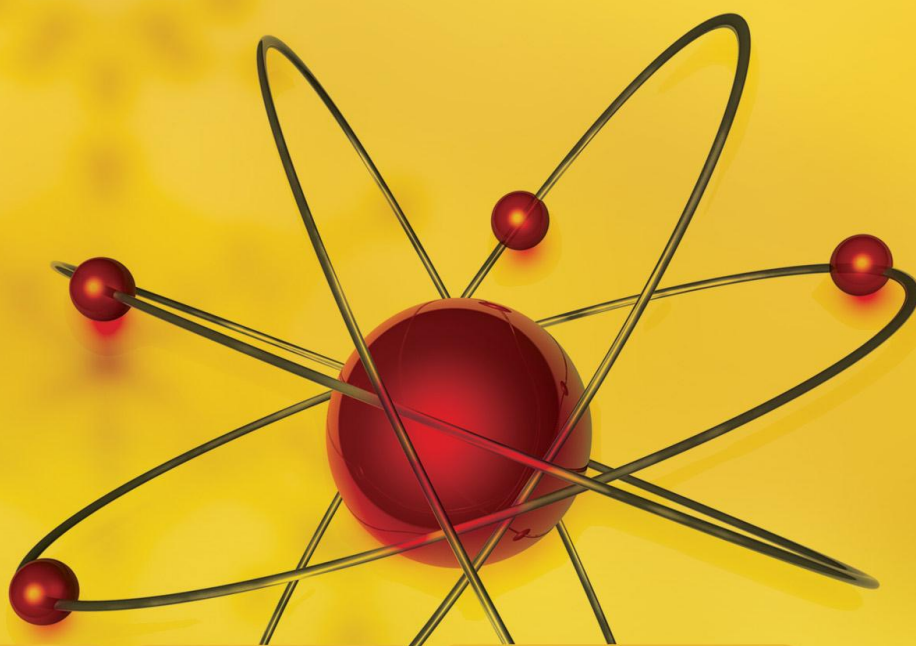
*Knjiga radova [Електронски извор] =
Proceedings / II međunarodni kongres
"Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj
industriji" = 2nd International Congress
"Engineering, Ecology and Materials in the
Processing Industry", Jahorina, 09.03-11.03.2011.
Bosnia and Herzegovina ; [organizator] Univerzitet
u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik =
[organized by] University of East Sarajevo,
Faculty of Technology Zvornik ; [urednici Miomir
Pavlović, Aleksandar Došić, Dragana Kešelj]. -
Zvornik : Tehnološki fakultet, 2011 (Zvornik :
Eurografika). - 1 elektronski optički disk
(CD-ROM) : tekst, ilustr. ; 12 cm*

*Nasl. sa naslovnog ekrana. - Tekst ćir. i lat. -
Tiraž 300. - Bibliografija uz sve radove.*

ISBN 978-99955-81-01-5

1. Технолошки факултет (Зворник)

COBISS.BH-ID 1891608



ISBN 978-99955-81-01-5

WWW.TFZV.ORG